



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**SÍNTESE DE NOVOS CRISTAIS LÍQUIDOS IÔNICOS
CALAMÍTICOS LUMINESCENTES**

DANILO HENRIQUE DA SILVA

Florianópolis
JUNHO/2010

Danilo Henrique da Silva

**SÍNTESE DE NOVOS CRISTAIS LÍQUIDOS IÔNICOS CALAMÍTICOS
LUMINESCENTES**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientador: Hugo Alejandro Gallardo Olmedo

Florianópolis
06/2010

Danilo Henrique da Silva

**SÍNTESE DE NOVOS CRISTAIS LÍQUIDOS IÔNICOS CALAMÍTICOS
LUMINESCENTES**

Profa. Dra. Inês Maria Costa Brighente
Coordenadora de Estágios do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo
Orientador

Prof. Dra. Inês Maria Costa Brighente

Prof. Dra. Maria Da Graça Nascimento

Florianópolis
Junho/2010

Agradecimentos:

A minha família como um todo por todo o suporte oferecido ao longo de toda uma vida e especialmente ao meu irmão Rafael por sempre estar presente na minha vida, minha Mãe por todo esforço feito para me possibilitar a realização do “sonho Florianópolis”, meus tios Márcio e Cláudio que desde sempre são além de grandes amigos, grandes homens nos quais busco me espelhar.

Ao Professor Hugo Gallardo pela oportunidade fornecida em trabalhar no laboratório e principalmente a sua amizade e orientação.

A minha família que fiz ao entrar no laboratório: Alana, André, Behramand, Eduard, Deise, Didi, Fabrício, Frizon, Gilmar, Molin, Marli, Samuel.

Em especial ao Eduard Westphal, meu pai no laboratório, por ser uma pessoa sensacional, um cara genial, de um caráter superior, uma acessibilidade e uma parceria rara. Sempre disposto a ensinar, auxiliar, trabalhar e beber. Uma pessoa que já me ensinou muito e ainda ensina, a peça fundamental em toda a minha vida acadêmica e que espero manter como amigo para todo o sempre.

Também em especial a Patrícia Tuzimoto (Japa), pela imensa parceria, paciência e disposição em ajudar ao próximo, uma pessoa de um coração ímpar.

Ao Luiz Felipe, pela paciência, parceria e amizade fundamental em toda a graduação.

A todos os meus amigos de Florianópolis e de São José dos Campos que sempre se fizeram como uma segunda família.

Aos Professores Faruk Nome, Ivan Bechtold e Edson Minatti e, seus respectivos alunos pelo livre acesso em seus laboratórios e aos equipamentos para a realização das análises.

A Marli Soldi pelas análises realizadas de TGA.

Ao CNPq pelo apoio financeiro e a Central de Análises do Departamento de Química.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	7
2 REVISÃO DA LITERATURA	8
2.1 Tipos de Cristais Líquidos	9
2.2 Mesofases De Cristais Líquidos Calamíticos	12
2.2.1 <i>Mesofase Nemática</i>	12
2.2.2 <i>Mesofases Esméticas</i>	13
2.3 Difração de Raios-X	14
2.4 Oxadiazóis	15
3 OBJETIVOS	16
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
4.1 Planejamento	17
4.2 Rota Sintética Dos Intermediários	19
4.2.1 <i>Intermediário da molécula 2Br</i>	19
4.2.2 <i>Intermediário das Moléculas Br1C e I1C</i>	19
4.2.3 <i>Intermediário das Moléculas Br2C e I2C</i>	20
4.2.4 <i>Intermediário das Moléculas BrTRP e ITRP</i>	21
4.4 Rota Sintética Dos Finais	21
4.5 Síntese e caracterização	22
4.5.1 <i>Alquilação de fenóis</i>	23
4.5.2 <i>Formação do heterociclo tetrazol</i>	24
4.5.3 <i>Formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol</i>	25
4.5.4 <i>Tripla ligação C≡C</i>	27
4.5.5 <i>Alquilação da piridina</i>	29
4.7 Propriedades ópticas e térmicas	31
5 CONCLUSÕES	38
6 SEÇÃO EXPERIMENTAL	39
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

RESUMO

Cristais líquidos (CL) têm se tornado um campo cada vez mais atraente devido as aplicações em materiais eletrônicos moleculares da atual era. Cristais líquidos iônicos (CLIs) têm surgido como um campo novo e promissor de possibilidades ainda não muito exploradas. Dentre as propriedades, as de condução iônica e meio reacional organizado são as mais promissoras. Esta é, sem dúvida, uma área do conhecimento que cabe aos químicos desenvolver, apresentar, estudar e aplicar novos materiais com propriedades inovadoras.

As moléculas apresentadas neste trabalho foram planejadas de modo a levar em conta uma variação nas propriedades que poderiam, de alguma forma, influenciar no comportamento da molécula e de sua mesofase como, por exemplo: a sua simetria, seu momento dipolar, a sua linearidade, a variação do número de contra-íons e também o tamanho da cadeia após a carga. Deste modo, a inserção do heterociclo luminescente 1,3,4-oxadiazol ou da ligação tripla carbono-carbono, tem por objetivo gerar estruturas hiper-conjugadas e com diferentes graus de arqueamento molecular.

Todos os produtos planejados e preparados foram obtidos com rendimentos ótimos a bons e praticamente todos apresentaram propriedades líquido cristalinas, sendo a mesofase esmética A (SmA) a organização molecular apresentada. Já a luminescência apresentada vai da região do azul ao esverdeado com intensidades boas a fracas.

Os intermediários bem como os produtos finais foram devidamente caracterizados por ponto de fusão, IV e RMN de ^1H e ^{13}C . As propriedades térmicas dos compostos finais foram analisadas em MOLP (Microscópio Óptico equipado com Luz Polarizada) e TGA (Análise Termo-Gravimétrica). As propriedades ópticas foram estudadas por Espectrometria de Absorção no UV-Vis e luminescência.

Palavras-chave: cristais líquidos iônicos, 1,3,4-oxadiazol, luminescência

1 INTRODUÇÃO

Cristais líquidos (CL) têm se tornado a quintessência em materiais eletrônicos moleculares da atual Era. Cristais líquidos iônicos (CLIs) têm surgido como um campo novo e promissor de possibilidades ainda não muito exploradas. Dentre as propriedades, a de condução iônica e meio reacional são as mais promissoras. Pesquisas sobre cristais líquidos tiveram um crescimento desde o século passado, e receberam maior atenção assim como investimentos milionários principalmente após a descoberta da possibilidade de seu uso em LCDs (Liquid Crystal Displays), cabe a aos pesquisadores descobrir novas moléculas e usos para os CLIs para que tal progresso se dê também nessa área.

Esta é, sem dúvida, uma área do conhecimento que depende profundamente da inter e multidisciplinaridade, cabendo aos químicos desenvolver, apresentar, estudar novas aplicabilidades destes novos materiais com propriedades inovadoras.

Deste modo, o presente trabalho tem como meta primária a síntese e caracterização de novas moléculas iônicas com propriedades líquido-cristalinas e ao mesmo tempo de luminescência.

2 REVISÃO DA LITERATURA

O primeiro cristal líquido foi descoberto em 1888 por Friedrich Reinitzer, um botânico austríaco, que observou a existência de dois pontos de fusão no benzoato de colesterila, quando estudava a função do colesterol nas plantas. O componente mudava, em certa temperatura, do estado cristalino para um estado líquido opaco a 145,5 °C, e uma nova mudança ocorria quando passava para um líquido translúcido a 178,5 °C, e essa mudança de fase era algo reprodutível tanto no aquecimento quanto no resfriamento.⁷ Reinitzer então enviou algumas amostras a Otto Lehmann, físico alemão, que as estudou com um microscópio equipado com um polarizador e um controlador de temperatura. Lehmann verificou que a fase em que o líquido era opaco, a substância era um líquido homogêneo, mas, que o seu comportamento na presença de uma luz polarizada era igual ao comportamento de um cristal. Esta é a origem da denominação "Cristal Líquido". Esse fato deu ao botânico Friedrich Reinitzer o título de descobridor do estado líquido cristalino. A atual definição para os cristais líquidos (CL), também conhecidos como o quarto estado da matéria,⁸ é "Toda organização molecular que tenha como característica a combinação de ordem e fluidez".

Cristal líquido é um fluido ordenado que define um estado da matéria de propriedades intermediárias ao estado sólido (fase cristalina, tridimensionalmente ordenada) e ao estado líquido (espacialmente desordenada) (Figura 1), daí, a origem do termo *mesomórfico* (Grego: mesos morphe; entre dois estados, forma). Frequentemente refere-se a um cristal líquido como mesofase e suas moléculas constituintes como mesógenos.

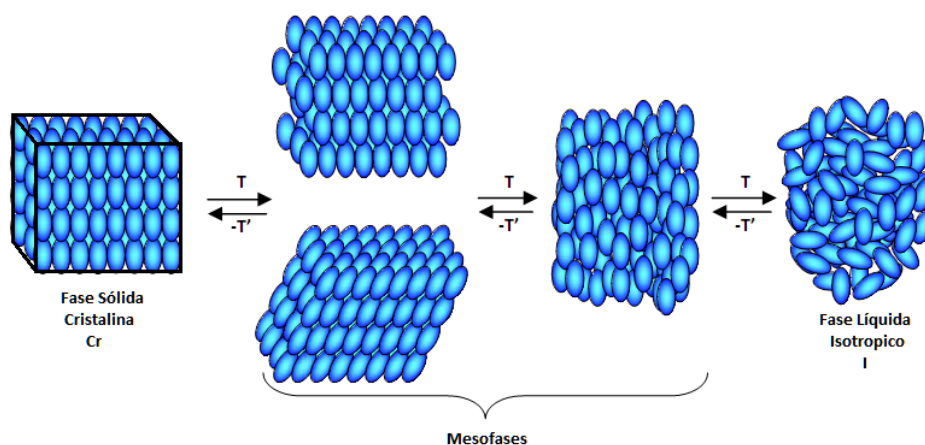


Figura 1 – Transições de fase entre as fases sólida, cristal líquido e líquido isotrópico em função da temperatura.

2.1 Tipos de Cristais Líquidos

Um dos requisitos básicos para que uma molécula possua propriedades líquido-cristalinas é a anisometria geométrica, onde um dos eixos deve ser muito diferente dos demais. No caso de uma das dimensões ser muito maior que as outras duas, ele apresenta uma forma alongada parecida com um bastão, sendo denominado como calamítico (Figura 2b). Já no caso de duas das dimensões serem muito maiores que a terceira, ele apresenta uma forma de disco, sendo então conhecido como discótico (Figura 2c).

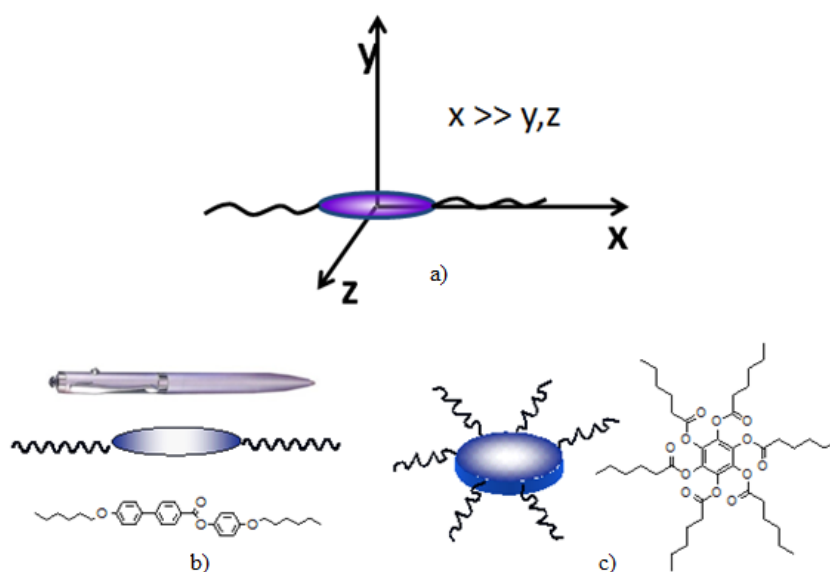


Figura 2 – Cristais Líquidos: a) Proporção dos eixos. b) Calamítico. c) Discótico.

Ultimamente, porém, tem surgido o interesse por moléculas com formatos não convencionais, sendo as formas de taco de hóquei e banana exemplos destas.⁹⁻¹¹ (Figura 3).

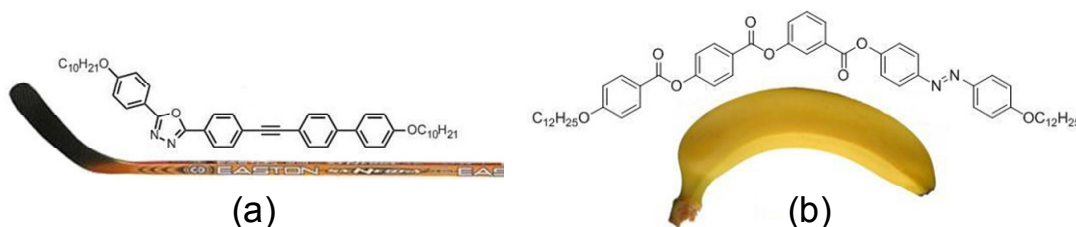


Figura 3 – CL em forma de taco de hóquei (a) e banana (b).

Os cristais líquidos são passivos de uma classificação em termotrópicos, como o de Friedrich, ou liotrópicos (Figura 4).¹² Liotrópicos são os materiais que formam uma mesofase na presença da agregação de moléculas anfifílicas de surfactantes, ‘micelas’ e sua transição de fase depende da concentração, do tipo do solvente, temperatura e pressão. Nos termotrópicos, a formação de uma mesofase se dá na ausência de um solvente sendo a própria molécula a unidade geradora do mesomorfismo, e sua transição de fase se apresenta em função da temperatura. Há ainda alguns casos em que os mesógenos apresentam características tanto dos CL liotrópicos como dos termotrópicos, sendo estes denominados de anfotrópicos.^{13, 14}

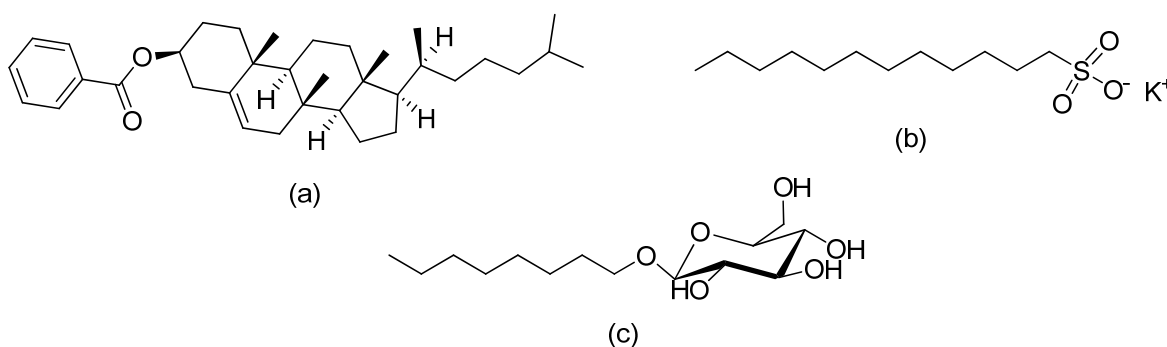


Figura 4 – a) CL termotrópico de Reinitzer; b) CL liotrópico, laurato de sódio; c) CL anfotrópico, *n*-octil- β -D-glucopiranosídeo.

Uma característica interessante de cristais líquidos é a possibilidade de sua funcionalização pela incorporação de propriedades adicionais, além da sua inerente qualidade de auto-organização. A luminescência é um exemplo de propriedade adicional que é largamente utilizada na funcionalização destes materiais. Ela pode ser obtida pela síntese de mesógenos altamente conjugados, formando estruturas

supramoleculares auto-associadas com elevada mobilidade de carga, as quais são ótimas para aplicações em dispositivos eletroluminescentes (os assim chamados *Organic Light Emitting Diodes, OLEDs*).¹⁵⁻¹⁷

Os cristais líquidos iônicos vêm agregar características novas aos CL, tais como a condução de íons (uma característica de líquido iônico), a estabilização de forma incomum na fase nemática colunar (N_{col}) e uma maior susceptibilidade magnética.

O ramo de displays tem o futuro certo nos OLEDs, e as aplicações mais promissoras para os CLIs são provavelmente como solvente, pois não evapora e poderia ser reutilizado inúmeras vezes, como condutor de íons, pois diferentemente do líquido iônico que conduz em todas as direções, ele pode conduzir em uma, duas ou três direções,^{5, 6} dependendo do tipo de mesofase apresentada¹⁸ como mostra a Figura 5, se tornando bastante promissor na área de células solares, e também como meio reacional controlado, onde ainda não se sabe bem por que, mas certas moléculas devido a uma interação com as moléculas do meio (CLI) fazem com que certa conformação seja obtida em detrimento da outra.¹⁹

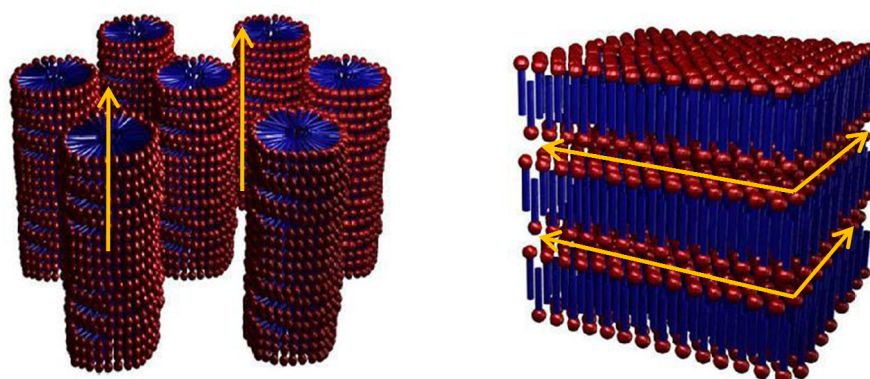


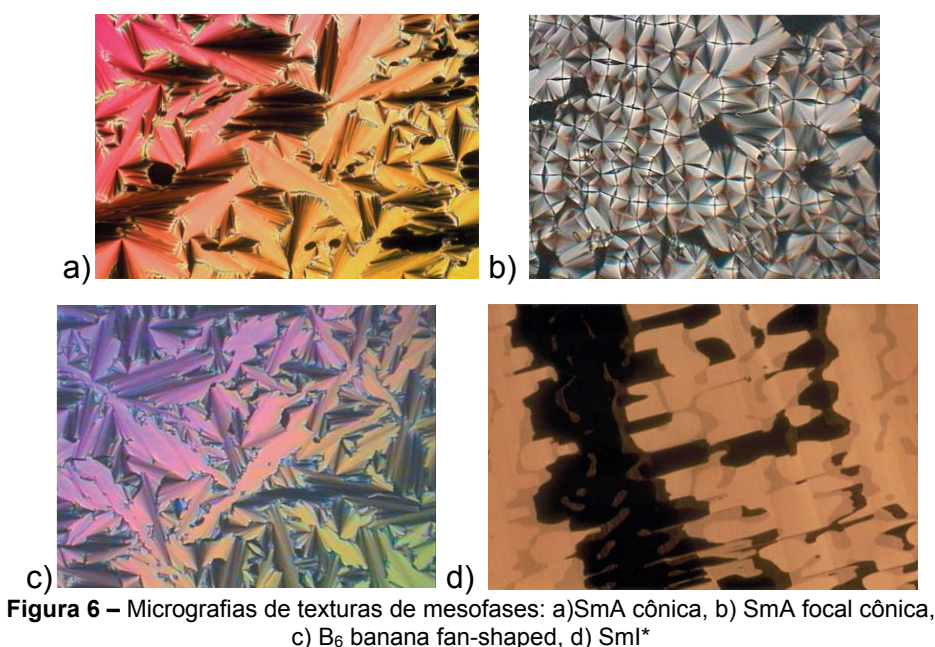
Figura 5 – Condução iônica em uma direção NE mesofase colunar e duas direções na mesofase esmética.

Os contra-íons utilizados também exercem um papel nas propriedades dos CLIs, e sem dúvida é um fator que deve ser levado em consideração nas pesquisas.^{18, 20, 21}

2.2 MESOFASES DE CRISTAIS LÍQUIDOS CALAMÍTICOS

Em 1922 Friedel classificou as mesofases de CLs termotrópicos calamíticos de acordo com as suas propriedades estruturais e ordem molecular²². As mesofases normalmente podem ser caracterizadas pelas suas respectivas texturas²³ (Figura 6) e através da análise de difração de raios-x da mesofase.

Como o presente trabalho tem por objetivo a síntese de cristais líquidos calamíticos, será exposto as mesofases mais comumente apresentadas por mesógenos do tipo calamítico.



2.2.1 MESOFASE NEMÁTICA

A mesofase nemática (N) é a que mais se aproxima do líquido isotrópico. Suas moléculas mantêm uma ordem do ponto de vista orientacional, mas não do ponto de vista posicional (Figura 7). A sua disposição é estritamente unidimensional, as moléculas estão emparelhadas, mas não existem camadas.²⁴ A característica que difere esses mesógenos dos líquidos isotrópicos é que estes não possuem as mesmas propriedades em todas as direções, ou seja, apresentam anisotropia.

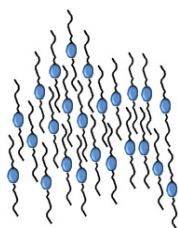


Figura 7 - Representação esquemática das moléculas dispostas em uma mesofase nemática.

2.2.2 MESOFASES ESMÉTICAS

A mesofase esmética (Sm) apresenta além da orientação da mesofase nemática, uma organização em camadas, podendo ainda apresentar uma orientação dentro da própria camada. Por estes motivos estes cristais líquidos apresentam um grau de ordenamento maior que os nemáticos, sendo mais viscosos e conseqüentemente mais parecidos com os sólidos.

As mesofases²⁵ esméticas são diferenciadas a partir de uma orientação molecular dentro da camada e são designadas por letras SmA, SmB e SmC por exemplo.

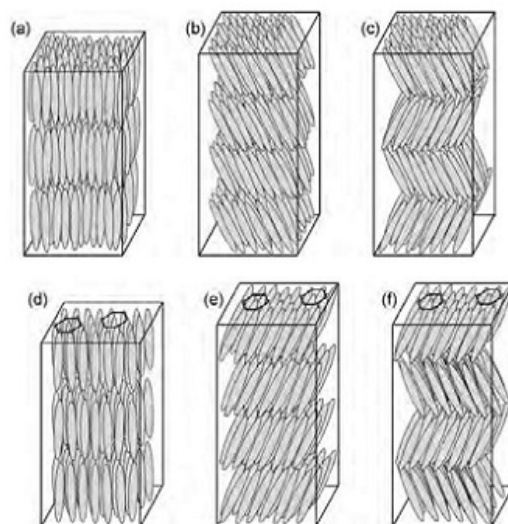


Figura 8 - Representação ilustrativa de diferentes mesofases esméticas: (a) SmA, (b) SmC, (c) SmCA, (d) SmB, (e) SmI e (f) SmIA.

Para um melhor entendimento de como são classificados as mesofases dos cristais líquidos termotrópicos, a Figura 9 mostra um diagrama simplificado para um melhor entendimento.

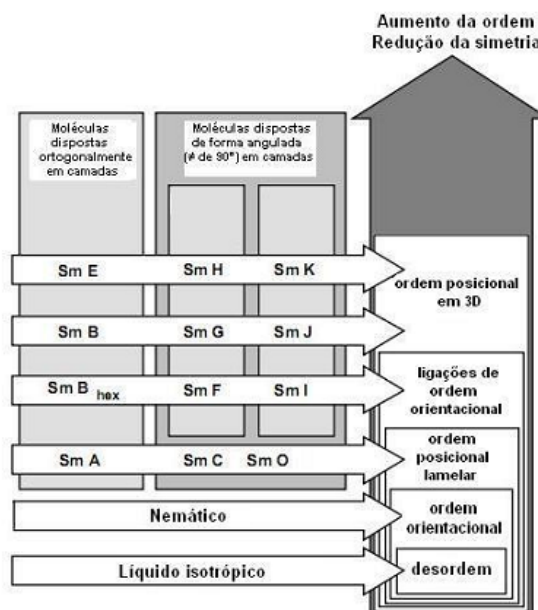


Figura 9 - Representação esquemática do mesomorfismo em cristais líquidos termotrópicos.

2.3 Difração de Raios-X

A difração de raios-X é uma técnica extremamente útil e é amplamente utilizada para a identificação de mesofases, estudos de transição de mesofases e para a obtenção de informações estruturais das mesofases.

Em uma análise por raios-X quando uma amostra cristalina é irradiada por um feixe de ondas eletromagnéticas, estas sofrem uma difração e o ângulo formado entre o feixe de ondas incidente e o feixe difratado é dependente do comprimento de onda do raio-X, e também da distância entre os planos atômicos do cristal. Através de uma equação conhecida como lei de Bragg ($n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$) é possível calcular a distância entre estes planos. (Figura 10)

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

onde:

n = é um numero inteiro positivo

λ = é o comprimento de onda

d = é a distância entre os planos

θ = é o ângulo entre o reio incidente e o plano analisado

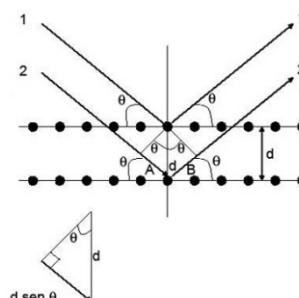


Figura 10 – Planos e ângulos medidos por XRD.

Na análise dos cristais líquidos, não se mede mais porém esta distância entre os planos atômicos, e sim a distância dos planos moleculares das mesofases líquido-cristalinas.

Uma razão matemática entre os picos obtidos nos confirmam o tipo de mesofase apresentada. Caso as razões entre os picos a baixo ângulo apresentem razões inteiras de 1, 2, 3, 4..... indicam a existência de fases esmélicas (organização em camadas). Picos com razões de 1, $\sqrt{3}$, 2, $\sqrt{7}$, 3..... indicam fases hexagonais. Picos com razões de 1, $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$, 2, e $\sqrt{5}$, $\sqrt{6}$, $\sqrt{8}$, 3..... indicam fases cúbicas.²⁶

2.4 Oxadiazóis

Os oxadiazóis são anéis heterocíclicos de cinco membros com dois átomos de nitrogênio e um de oxigênio. Existem quatro isômeros deste sistema, dependendo das posições ocupadas pelos nitrogênios em relação ao átomo de oxigênio: 1,2,3-oxadiazol, 1,2,4-oxadiazol, 1,2,5-oxadiazol e 1,3,4-oxadiazol (Figura 11).

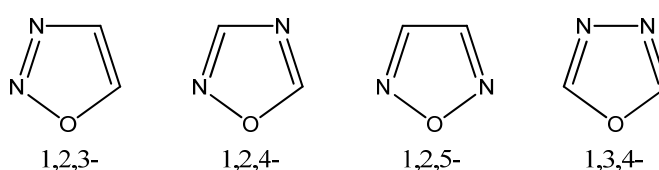


Figura 11 - Isômeros do oxadiazol.

O heterociclo desejado neste trabalho é o heterociclo 1,3,4-oxadiazol, o qual geralmente é sintetizado através da reação de um grupo cloreto de ácido, com um anel tetrazólico.²⁷⁻³⁰ Compostos contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol têm sido empregados em dispositivos eletrônicos avançados, tais como OLEDs, uma vez que o anel confere ao material estabilidade química e térmica, forte luminescência, capacidade de fotocondução e transporte de elétrons e um elevado momento de dipolo aliado à curvatura para possíveis empacotamentos polares.³¹⁻³⁴

3 Objetivos

Gerais

- Sintetizar uma nova série de compostos derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol ou com tripla ligação $C\equiv C$.

Específicos

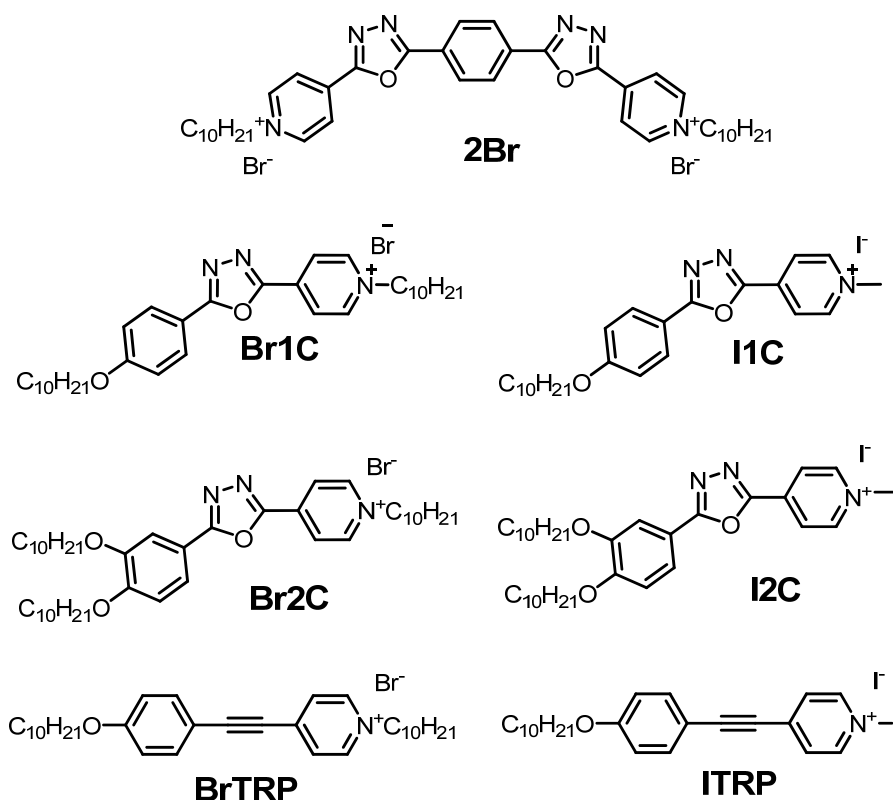
- Caracterizar as moléculas através das técnicas espectroscópicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de 1H e ^{13}C e Infravermelho (IV).
- Determinar sua estabilidade térmica por TGA (Análise Termo-Gravimétrica)
- Analisar o comportamento mesomórfico através de Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP).
- Confirmar os tipos de mesofase por XRD (difração de raios-X com temperatura variada).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Planejamento

Cristais líquidos iônicos calamíticos são um campo ainda em desenvolvimento e de aplicabilidades diversas.⁶ Com base nisto foram projetadas sete novas moléculas iônicas.

Como o desejado seriam moléculas calamíticas (forma de um bastão) que pudessem apresentar uma estrutura linear ou levemente curvada, as moléculas foram planejadas de forma a apresentar tal anisometria. A fim de que os compostos pudessem ser iônicos, seria necessário algum grupo que fosse capaz de estabilizar uma carga positiva. Para isso foi escolhido o heterociclo piridina, onde o nitrogênio ao ser alquilado com um brometo de alquila adquire-se uma carga positiva estável, capaz de estabilizar o brometo como contra-íon. No Esquema 1 são mostrados os compostos finais bem como a nomenclatura adotada para os mesmo.



Esquema 1 - Compostos sintetizados 2Br, Br1C, I1C, Br2C, I2C, BrTRP e ITRP.

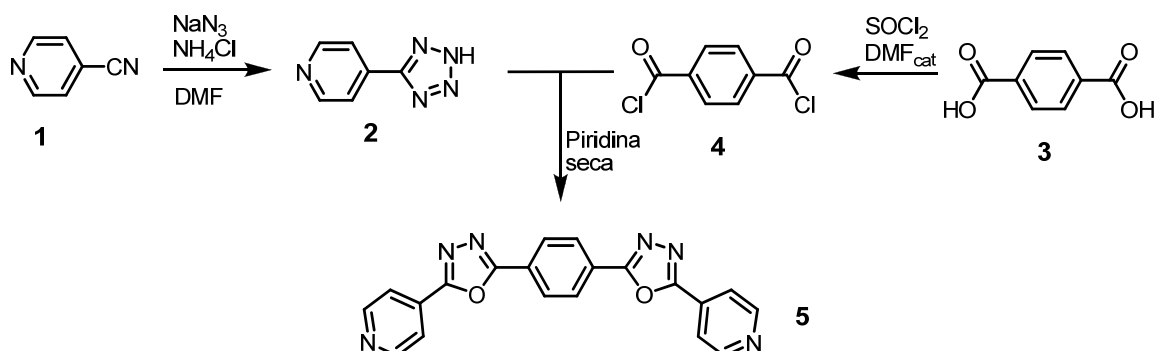
As moléculas foram planejadas para apresentar características que pudessem influenciar no comportamento das mesmas na mesofase. Desta forma é possível dividir os compostos em dois grupos, um com a carga mais protegida pelo efeito estéreo de longas cadeias alifáticas e outro grupo com somente uma metila, onde as cargas estariam mais expostas e sua estrutura se assemelharia mais a forma de um cristal líquido do tipo bastão de hóquei.¹¹

O grupo dos cristais líquidos sintetizados com cadeia longa após os íons é composto por quatro moléculas, e o grupo dos cristais líquidos com a carga mais exposta é composta por três moléculas.

A molécula **2Br**, a mais curvilínea, apresenta dois brometos como contra-íons, sendo a mais simétrica e apresentando também dois heterociclos 1,3,4-oxadiazol. Esta não apresenta as duas cargas expostas com a metila, pois romperia com a premissa de um centro rígido com cadeias alquílicas longas. A segunda molécula (**Br1C**) não apresenta uma simetria como a apresentada pelo **2Br**, porém também apresenta o heterociclo oxadiazólico, duas cadeias longas, mas apenas um contra-íon. O **I1C** é bastante semelhante ao **Br1C**, porém apresentando apenas 1 cadeia longa e o iodeto de contra-íon. As moléculas **Br2C** e **I2C** são análogas às anteriores (**Br1C** e **I1C**), apresentando, porém, mais uma cadeia alquílica conectada em seu anel benzênico. Isto foi feito na tentativa de diminuir o ponto de fusão e também investigar o efeito da cadeia extra nas propriedades térmicas e ópticas na mesofase. E por último, foram planejados os compostos **BrTRP** e **ITRP**, onde o heterociclo 1,3,4-oxadiazol é substituído por uma tripla ligação carbono-carbono, gerando moléculas mais lineares.

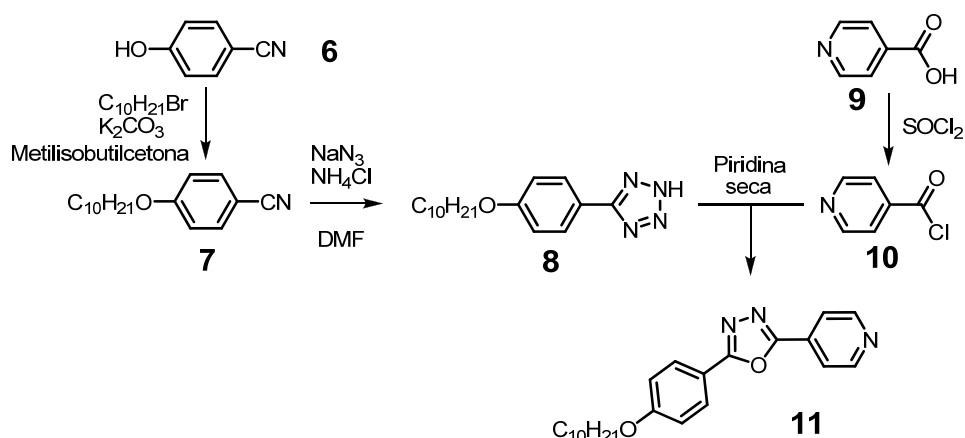
4.2 Rota Sintética dos Intermediários

4.2.1 Intermediário da molécula **2Br**



A síntese do intermediário final para o **2Br** teve início com a conversão da 4-cianopiridina (**1**) no 5-(4-piridil)-tetrazol (**2**), usando para tal azida de sódio e cloreto de amônio em DMF. Em outro instante, o ácido tereftálico (**3**) reagiu com SOCl_2 utilizando gotas de DMF para aumentar a velocidade de conversão em seu respectivo cloreto de ácido (**4**). Na última etapa o cloreto de ácido foi reagido com o 5-(4-piridil)-tetrazol (**2**) resultando no intermediário (**5**).

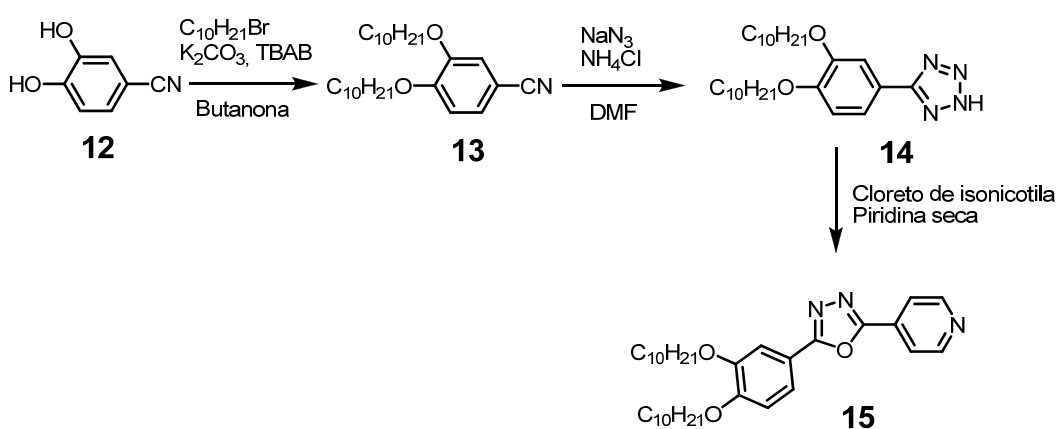
4.2.2 Intermediário das Moléculas **Br1C** e **I1C**



A síntese do intermediário **11** teve início com a alquilação do 4-cianofenol (**6**) com o 1-bromodecano, utilizando carbonato de potássio em metilisobutilcetona, gerando o 4-deciloxicibenzonitrila (**7**). A etapa seguinte foi a reação com azida de

sódio e cloreto de amônio em DMF para formar o 5-(4-(deciloxi)fenil)-2H-tetrazol (**8**). O ácido isonicotínico (**9**) assim como na síntese da molécula anterior foi convertido em seu respectivo cloreto com SOCl_2 e então reagido com o tetrazol **8** para formar o intermediário **11** contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

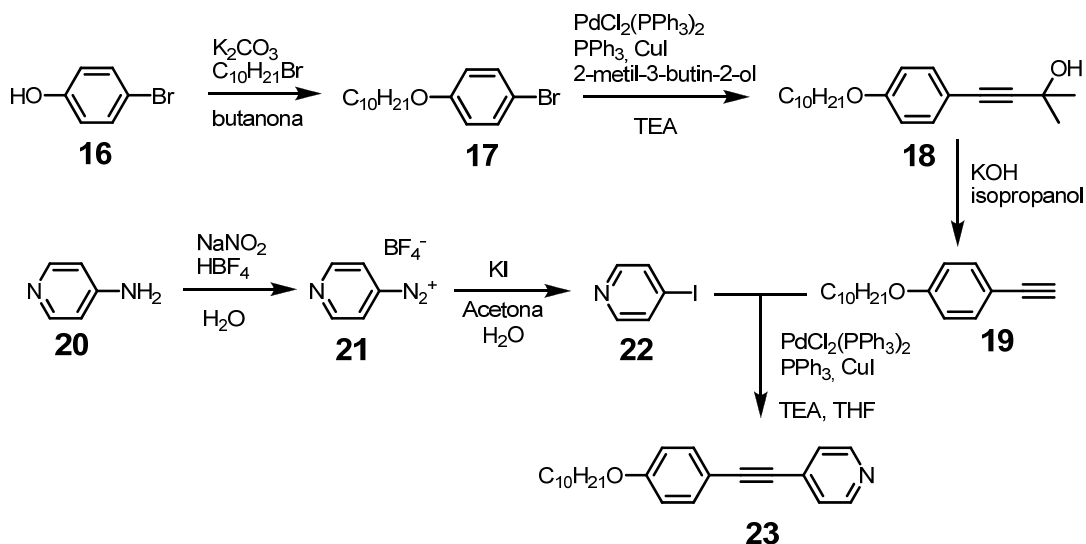
4.2.3 Intermediário das Moléculas **Br2C** e **I2C**



Esquema 4– Rota sintética do intermediário precursor ao **Br2C** e **I2C**.

A síntese deste composto foi realizada de forma análoga à síntese do intermediário precursor aos compostos **Br1C** e **I1C**. Porém diferentemente daquele, este teve início com a alquilação da 3,4-dihidroxibenzonitrila (**12**).

4.2.4 Intermediário das Moléculas BrTRP e ITRP.

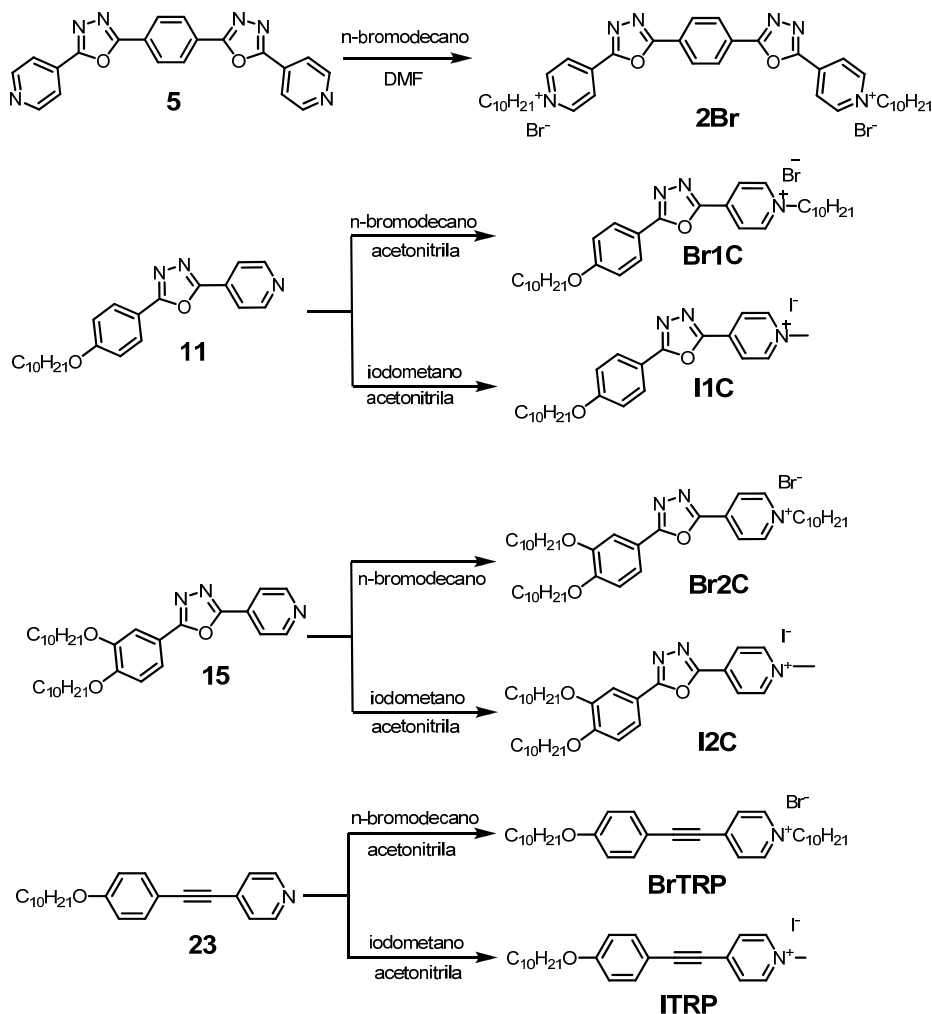


Esquema 5– Rota sintética do intermediário precursor ao Br2C e I2C.

O composto mais linear dos planejados e que conta com um centro rígido contendo uma tripla ligação, teve início de sua síntese com a alquilação do 4-bromofenol (**16**). Uma vez sintetizado seguiu-se para uma reação de acoplamento cruzado do tipo Sonogashira com o 2-metil-3-butin-2-ol formando o alquino **18**. Na etapa seguinte, o intermediário **18** sofreu uma desproteção em KOH e isopropanol onde foi destilado o azeótropo acetona/tolueno, dando origem ao alquino terminal **19**. Em outro momento foi sintetizado a 4-iodopiridina (**22**) a partir da 4-aminopiridina. Para isso, inicialmente foi realizada a diazotização da 4-aminopiridina com nitrito de sódio e ácido tetrafluorbórico, gerando o intermediário **21**, o qual sofreu uma reação de Sandmeyer com iodeto de potássio em acetona/ H_2O para gerar a 4-iodopiridina (**22**). Esta, através de um novo acoplamento cruzado de Sonogashira com o alquino terminal **19**, resultou no intermediário **23**.

4.4 Rota Sintética dos Compostos Finais

Após a síntese de todos os intermediários, a última etapa para a síntese dos compostos finais é a alquilação da piridina, como mostra o Esquema abaixo.



Esquema 6 – Rota sintética dos produtos finais.

Os compostos **2Br**, **Br1C**, **Br2C** e **BrTRP** foram obtidos a partir de seus precursores (**5**, **11**, **15** e **23**, respectivamente) que foram reagidos com o *n*-bromodecano, variando o solvente de acordo com a necessidade devido a solubilidade dos mesmos. Vale chamar a atenção que para a alquilação do intermediário **15**, o *n*-bromodecano atuou como reagente e também como solvente. Já as moléculas **I1C**, **I2C** e **ITRP** foram alquiladas utilizando o iodometano em acetonitrila, como mostrado no Esquema 6.

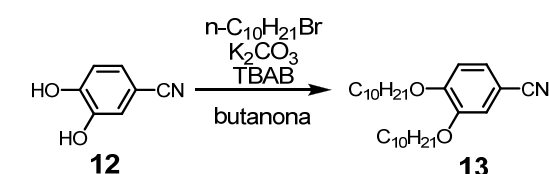
4.5 Síntese e caracterização

As sínteses apresentadas anteriormente possuem etapas semelhantes, sendo as reações muito semelhantes ou com pouca variação nos reagentes. Dentre estas

reações, destacam-se etapas como alquilação de fenol, formação do heterociclo tetrazol, formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol, formação de tripla ligação $C\equiv C$ e alquilação do anel piridínico. Nesta seção mostraremos pontos importantes de caracterização que confirmam o sucesso de cada etapa sintética. É importante ressaltar que os outros compostos semelhantes foram caracterizados de forma análoga. Para maiores detalhes, ver parte experimental.

4.5.1 Alquilação de fenóis

Conforme apresentado nos Esquemas 3 - 5, uma das primeiras reações envolve a alquilação de fenóis com *n*-bromodecano através de uma eterificação de Williamson. Para isso, é utilizado o carbonato de potássio como base, formando os produtos **7**, **13** e **17**. As reações são semelhantes, porém para o reagente contendo dois grupos fenólicos (**12**), necessitou-se de uma quantidade catalítica de TBAB (brometo de tetrabutilamônio) para aumentar a velocidade de reação.³⁵ De modo geral, é uma etapa com excelentes rendimentos e facilmente caracterizada por RMN de 1H e ^{13}C e também IV, conforme exemplificado para a reação abaixo.



Esquema 7 - Alquilação da 3,4-dihidroxibenzonitrila.

A caracterização do composto alquilado é bastante visível na análise de RMN de 1H onde é possível ver a presença de picos correspondentes a H alifático na região abaixo de 2 ppm e também 2H em 3,99 ppm e 2H em 4,03 ppm correspondentes aos hidrogênios do carbono alfa ao oxigênio das duas cadeias alifáticas, comprovando assim a alquilação nas hidroxilas (Figura 12). Por RMN de ^{13}C , a alquilação também é bastante perceptível através da presença de vários picos na região compreendida entre 10 e 70 ppm (Figura 13).

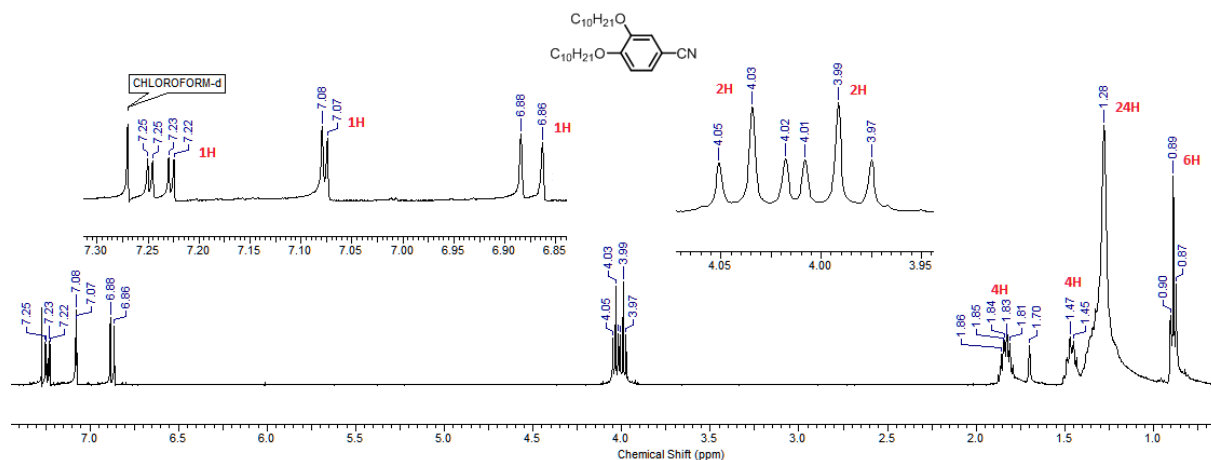


Figura 12 – Espectro de RMN-¹H da molécula alvo **13** em CDCl₃ (400 MHz).

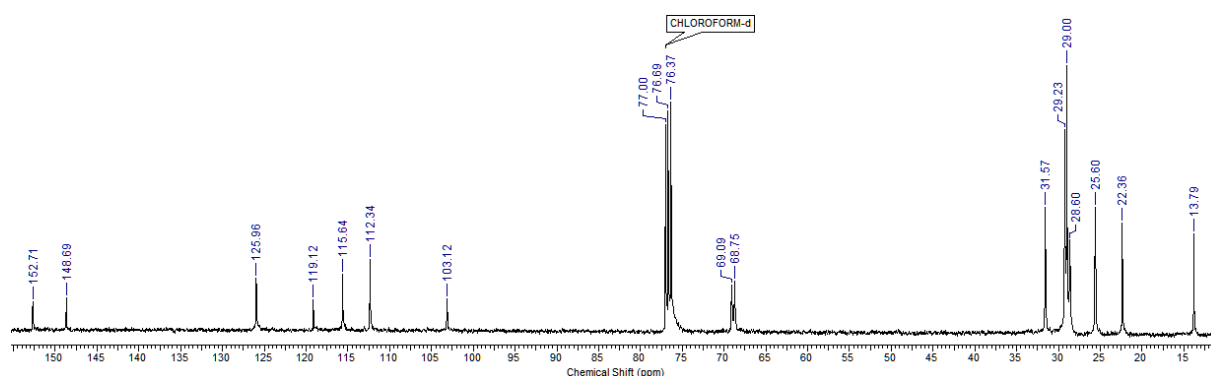
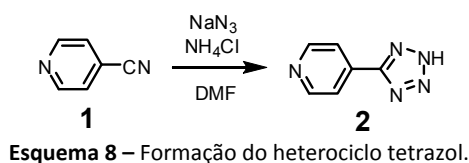


Figura 13 – Espectro de RMN-¹³C da molécula alvo **13** em CDCl₃ (100.6 MHz).

4.5.2 Formação do heterociclo tetrazol

A formação do heterociclo tetrazol faz-se importante por ser o precursor do heterociclo 1,3,4-oxadiazol. A formação deste heterociclo ocorre na primeira etapa da síntese do composto **2Br** onde a nitrila do composto 4-cianopiridina (**1**) é convertida no anel tetrazólico para a formação do 5-(4-piridil)-tetrazol (**2**) como mostrado no Esquema 8. A mesma reação é usada para a preparação dos intermediários **8** e **14**.



Esquema 8 – Formação do heterociclo tetrazol.

A caracterização do composto **2** (como também dos produtos **8** e **14**) é mais eficaz quando analisado o espectro de IV, onde deve aparecer uma banda alargada, e características do heterociclo, na região de 2500-2800 cm^{-1} em detrimento da banda correspondente a nitrila em torno de 2220-2260 cm^{-1} .

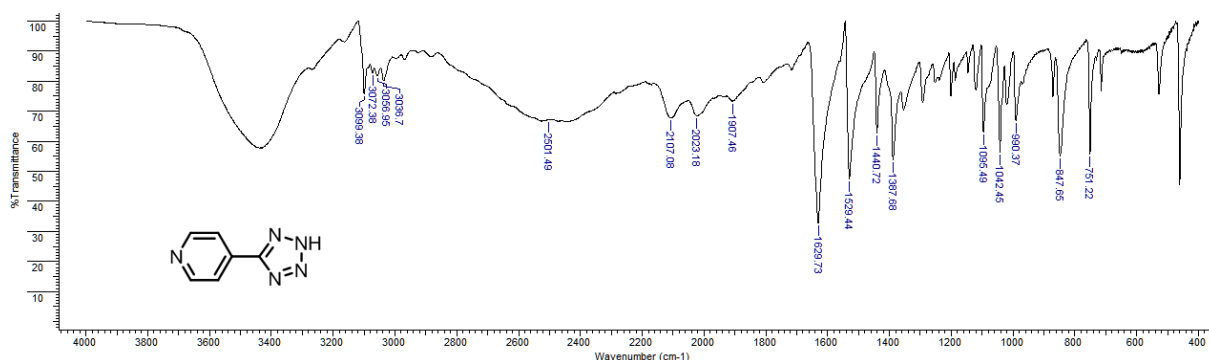


Figura 14 – Espectro de IV da molécula **2** (pastinha de KBr).

4.5.3 Formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol

Este heterociclo tem papel importante, pois além de apresentar uma luminescência proporciona uma angulação na molécula. Como citado anteriormente a síntese do heterociclo 1,3,4-oxadiazol se dá pela reação de um grupo tetrazol com um cloreto de ácido carboxílico. A reação se processa como apresentado na Figura 15, iniciando pelo ataque nucleofílico do nitrogênio tetrazólico (I) à carbonila do cloreto de ácido. Posteriormente, através de um rearranjo molecular promove a liberação de nitrogênio. Por fim, um ataque intramolecular leva a formação do anel 1,3,4-oxadiazol (VI).^{31, 36, 37}

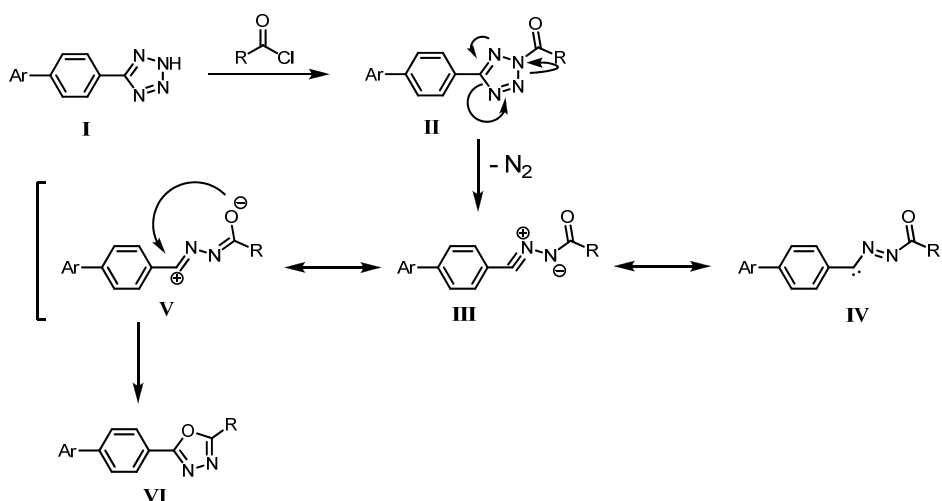
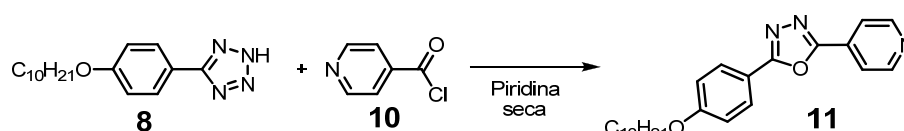


Figura 15 – Mecanismo de formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol **VI** a partir do heterociclo tetrazol e um cloreto de ácido.

A formação deste heterociclo ocorre, como por exemplo, na reação entre o 5-(4-deciloifenil)tetrazol (**8**) com o cloreto do ácido isonicotínico (**10**) em presença de piridina seca, formando o produto **11**. Este mesmo processo é realizado para obtenção dos intermediários **5** e **15**. Durante a reação, é possível observar a evolução de N_2 , indicando que a reação está ocorrendo.



Esquema 9 – Formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

A caracterização feita por RMN de 1H pode confirmar a formação do heterociclo e conseqüentemente o sucesso na síntese do precursor das moléculas **Br1C** e **I1C**. No espectro de RMN de 1H , na região de baixo campo, temos, como esperado, quatro dubletos, cada um com integração igual a 2. Dois deles, os dubletos em 7,04 e 8,05 ppm, correspondem aos hidrogênios do anel benzênico, e os dubletos em 7,98 e 8,83 ppm, correspondem aos hidrogênios do anel piridínico. O tripleto em 4,03 ppm é correspondente aos hidrogênios do carbono alfa ao oxigênio. Os demais picos em 1,82, 1,47, 1,28 e 0,88 ppm são correspondentes aos demais hidrogênios da cadeia alifática.

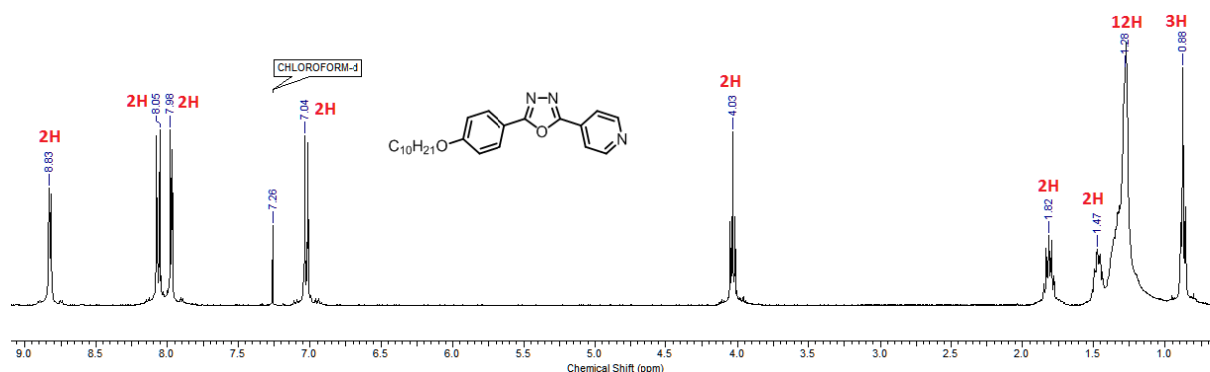


Figura 16 – Espectro de RMN-¹H do intermediário **11**, em clorofórmio deuterado (400 MHz).

4.5.4 Tripla ligação C≡C

A tripla ligação entre os carbonos possibilitou a síntese do núcleo rígido que confere uma geometria linear aos compostos **BrTRP** e **ITRP**. Para tal foram necessárias duas reações de acoplamento do tipo Sonogashira. O acoplamento Sonogashira-Tohda-Hagihara, tratado aqui como somente acoplamento Sonogashira, é uma reação usada para acoplar alcinos terminais com haletos de arila ou alquenila ou triflatos. É uma reação que utiliza como catalisador um complexo de paládio e um sal como co-catalisador (CuI).

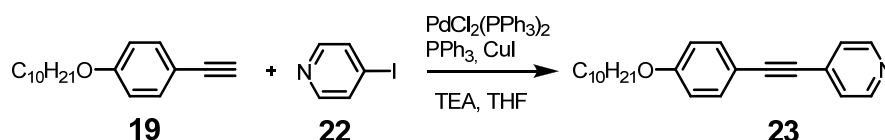
Pode ocorrer em alguns casos o homoacoplamento onde dois alcinos terminais se acoplam ao invés de acoplarem com os haletos, para que isso não ocorra é necessário a lenta adição do alcino sob atmosfera de gás inerte.

A reação apesar de muito conhecida, ainda não tem seu ciclo catalítico totalmente conhecido, e o proposto é apresentado na Figura 17.³⁸

Figura 17 - Ciclo catalítico proposto para o acoplamento de Sonogashira-Tohda-Hagihara.

O ciclo catalítico envolve uma sequência de etapas a partir do Pd(0), o qual é reduzido *in situ*. Em uma primeira etapa o Pd(0) sofre uma adição oxidativa (I) pois o metal é oxidado de Pd(0) a Pd(II) e o “agente oxidante” (Ar-X) se adiciona ao metal. Numa segunda etapa ocorre o processo de transmetalção (II) e finalmente a eliminação redutiva (III) regenera o Pd(0). É ao Pd (0) que são creditadas as propriedades catalíticas através de seus complexos^{39, 40}

No Esquema 10 é mostrada a síntese do 4-(4-deciloifenil)piridina (**23**), onde o alcino terminal **19** é acoplado à 4-iodopiridina **22**, um haleto de arila, como mostra o Esquema 10.



Esquema 10 – Acoplamento Sonogashira para formação da tripla ligação carbono-carbono.

A caracterização do composto **23** feita através de RMN de ¹H pode confirmar o sucesso da síntese. São esperados oito hidrogênios na região de campos mais baixos. O espectro de RMN mostra quatro dubletos com integração igual a 2 cada um, sendo dois deles, os em 6,88 e 7,47 ppm, correspondentes aos hidrogênios do benzênico, e os em 7,34 e 8,58 ppm, correspondentes aos hidrogênios do anel piridínico. Porém a confirmação de que os dois compostos com anéis aromáticos realmente se acoplaram é possível de ser confirmada pela ausência do pico em 2,99 ppm correspondente ao hidrogênio ligado a carbono sp. Em 3,97 ppm tem-se um pico correspondente aos dois hidrogênios ligados ao carbono alfa ao oxigênio. O pico em 1,79 ppm corresponde aos hidrogênios ligados ao carbono beta ao oxigênio. Os picos em 1,45, 1,28 e 0,89 são correspondentes aos demais hidrogênios alifáticos. Por RMN de ¹³C, a ligação tripla é caracterizada através da presença dos picos em 85,79 e 94,72 ppm. No espectro de IV, o aparecimento de uma banda em 2223 cm⁻¹, referente a um estiramento axial C≡C, ratifica a formação desta ligação. No detalhe observam-se os hidrogênios do anel aromático do alcino **19** e o hidrogênio do carbono hibridizado sp.

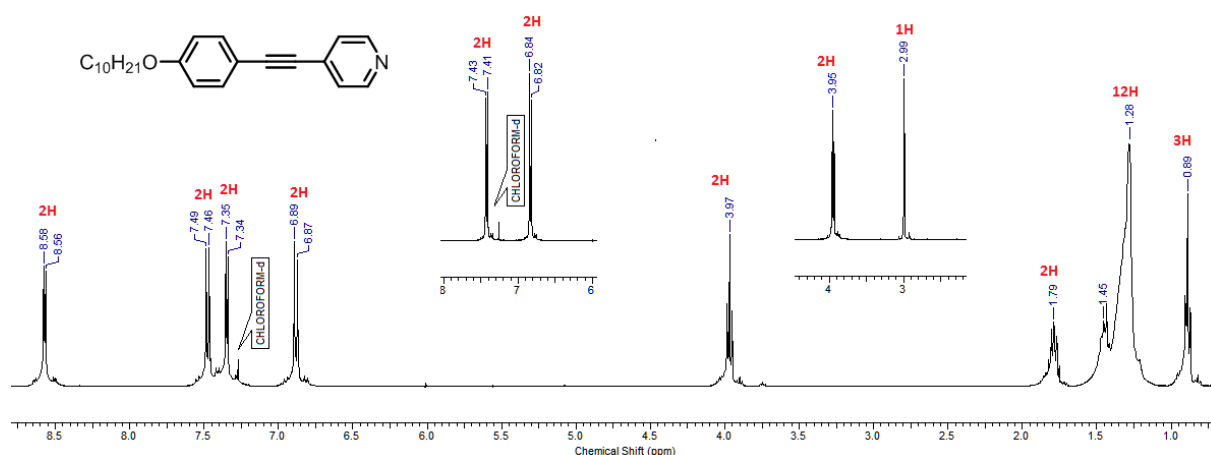


Figura 18 – Espectro de RMN- ^1H da molécula alvo **23** em CDCl_3 (400 MHz).

4.5.5 Alquilação da piridina

A reação de alquilação do heterociclo piridínico é de extrema importância neste trabalho, pois o nitrogênio, ao ser alquilado pelo brometo de alquila, adquire uma carga positiva estável e capaz de estabilizar o brometo como contra-íon, permitindo-nos sintetizar os cristais líquidos iônicos finais. A opção de deixar esta etapa sempre por último (ver Esquemas 2, 3, 4 e 5) está relacionada com a pureza de contra-íon, ou seja, caso fosse realizada em outro momento, a presença de outros cátions poderiam realizar a substituição do brometo, alterando as propriedades dos produtos finais. Esta é, por exemplo, a última etapa da síntese do composto **BrTRP** como mostra o Esquema 10.



Esquema 10 – Síntese do composto final **BrTRP**.

A caracterização do composto iônico final **BrTRP** pode ser feita através da análise de RMN de ^1H (Figura 19), onde na região de campo baixo compreendida entre 6,5 e 9 ppm temos, como esperado, quatro picos. Os picos situados em 6,86 e 7,49 ppm, são ambos dubletos ($J = 8,2$ Hz) e atribuídos aos hidrogênios do anel benzênico. Já os outros dois picos, ambos dubletos situados em 7,93 e 9,46 ppm ($J = 6,0$ Hz), referem-se aos hidrogênios do anel aromático da piridina alquilada. No

detalhe da Figura 19, é apresentado o deslocamento dos picos correspondentes aos hidrogênios piridínicos da molécula **23**, para regiões de campos mais baixos. Isto já seria esperado, pois a presença da carga positiva no anel promove uma diminuição da densidade eletrônica e conseqüente desblindagem dos respectivos hidrogênios. O pico em 4,84 ppm corresponde aos hidrogênios do carbono imediatamente ligado ao nitrogênio da piridina. Em 3,96 ppm o pico correspondente aos hidrogênios do carbono alfa ao oxigênio. Os picos em 1,98 e 1,73 ppm correspondem aos hidrogênios ligados ao carbono beta ao oxigênio. Por fim, os picos em 1,21, 1,15 e 0.80 ppm são relativos aos hidrogênios das cadeias alifáticas.

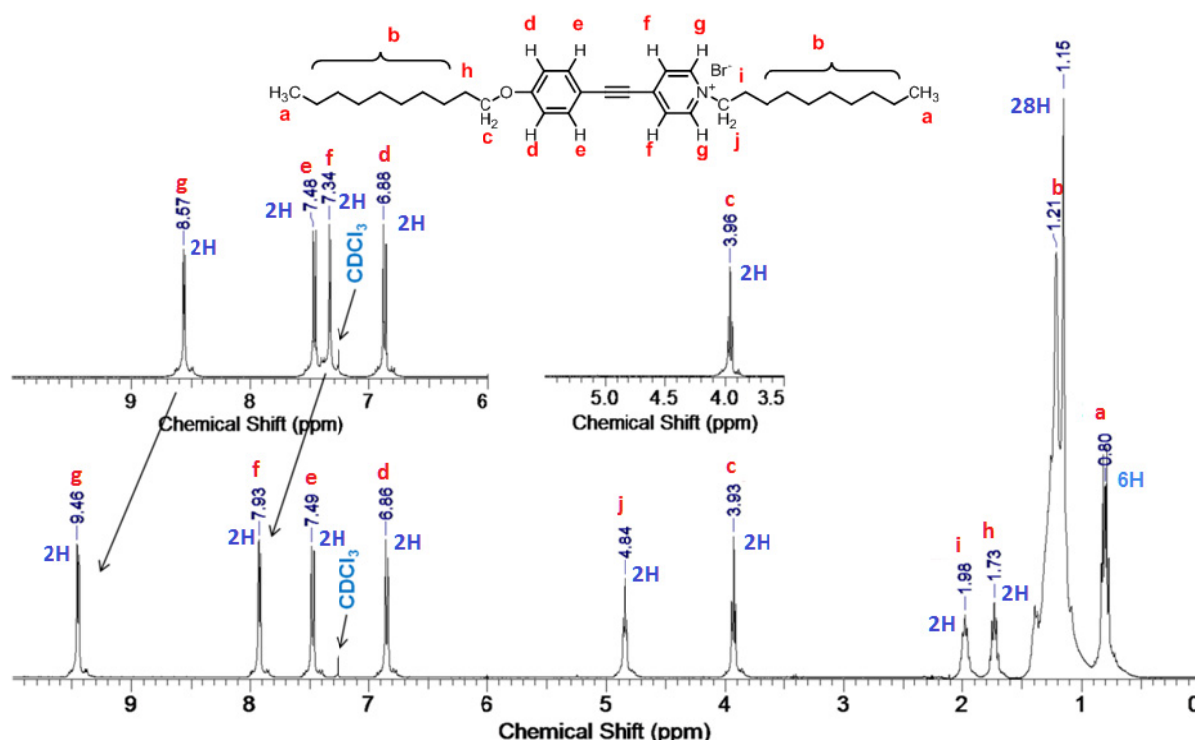


Figura 19 – Espectro de RMN- ^1H da molécula **BrTRP** em clorofórmio deuterado (400 MHz). No detalhe, em cima observa-se o deslocamentos dos hidrogênios da piridina da molécula precursora **23** e a ausência do pico em 4,84 ppm correspondente aos hidrogênios do carbono ligado ao nitrogênio piridínico.

No espectro de RMN de ^{13}C , a alquilação na piridina é caracterizada através do deslocamento para níveis de campo mais baixo dos carbonos do anel piridínico, pelo aparecimento de mais carbono alifáticos na região ente 10 e 35 ppm e principalmente pela presença de um pico em 61,20 ppm correspondente ao carbono alifático ligado ao nitrogênio da piridina.

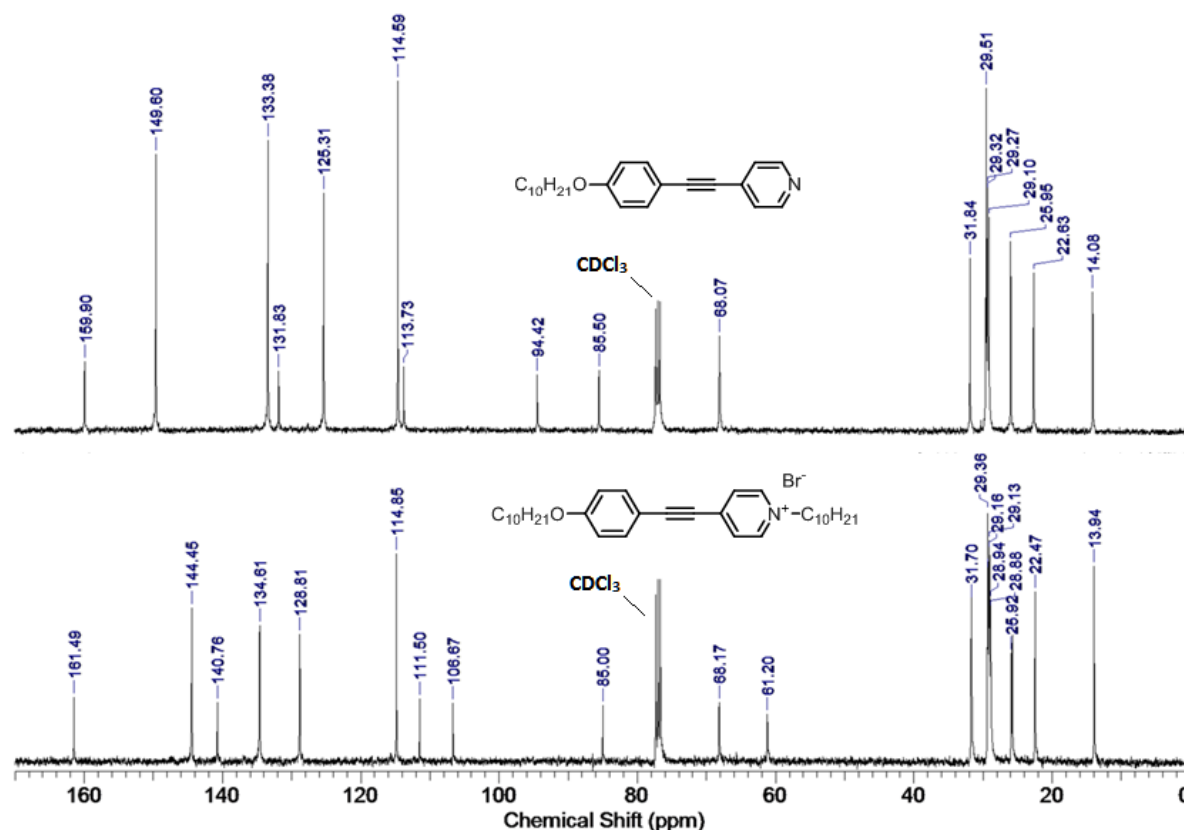


Figura 20 – Acima o espectro de RMN- ^{13}C em CDCl_3 (100.6 MHz) do intermediário **23** e abaixo o espectro da molécula alvo **BrTRP**.

4.7 Propriedades ópticas e térmicas

Após os compostos finais terem sido sintetizados, purificados e caracterizados, foi verificada a existência de propriedades líquido-cristalinas. Os compostos que apresentaram estas propriedades, tiveram suas texturas utilizadas para caracterizar sua mesofase.²³ As microfotografias feitas por MOLP permitiram essa caracterização. Com exceção do composto **2Br**, todos apresentaram propriedades líquido-cristalinas, apresentando mesofase SmA .

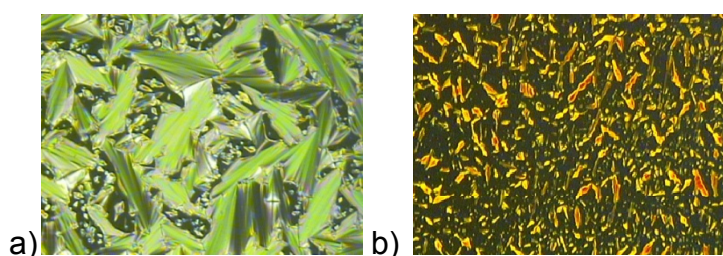


Figura 21 – Texturas da mesofase dos CLI; a) **Br1C** no resfriamento a $172,0\text{ }^\circ\text{C}$; b) **Br2C** no resfriamento a $155,0\text{ }^\circ\text{C}$.

Nas Figuras 21 a e b, são apresentadas dois exemplos de texturas, dos compostos **Br1C** e **Br2C**, ambas no resfriamento e nas temperaturas 172,0 e 155,0 °C respectivamente. Na Figura 21 a, textura fan-shaped (leque) é observada indicando a presença de mesofase SmA, enquanto a Figura 21 b apresenta o crescimento de bastonetes, que indicam mesofase esmética e que com o resfriamento vão se organizando até apresentar a textura característica, que no caso do **Br2C** é SmA.

Como já comentado, quando no resfriamento há a formação de bastonetes é indício de mesofase SmA, porém somente com o crescimento dos cristais é que se pode confirmar a textura. Este crescimento das texturas dos CL é ilustrado na Figura 22.

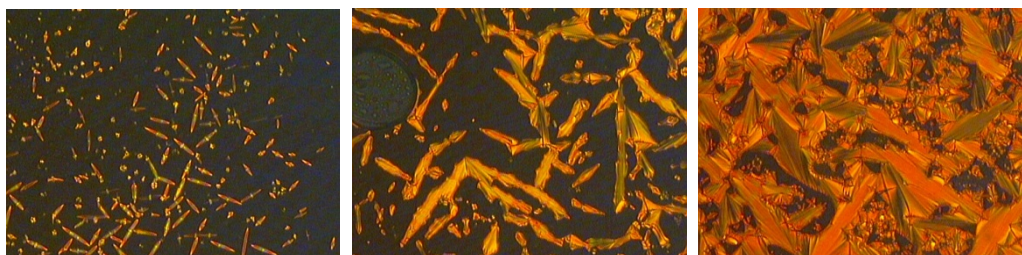


Foto 22 - Fotos do resfriamento do **BrTRP**, crescimento de bastonetes até a textura característica fan-shaped de SmA.

Os CLIs sintetizados apresentaram uma textura oleosa com estrias (oily streaks) raramente observada no aquecimento de CL que apresentam mesofase esmética A. Na Figura 23 é apresentado a textura oleosa onde bandas birrefringentes são observadas sob um líquido pseudo-isotrópico.

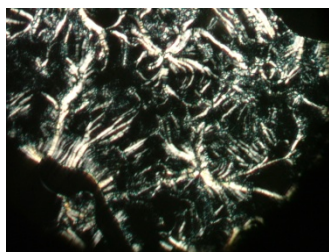


Figura 23 – Textura oily streaks, raramente apresentada em SmA.

O composto **2Br**, por sua vez, não apresentou mesofase, degradando-se antes de fundir-se.

O composto **Br1C** foi analisado em XRD (Difratometria de Raio-X) para confirmar o tipo de mesofase e estudar o comportamento das moléculas na mesofase. O difratograma é mostrado abaixo.

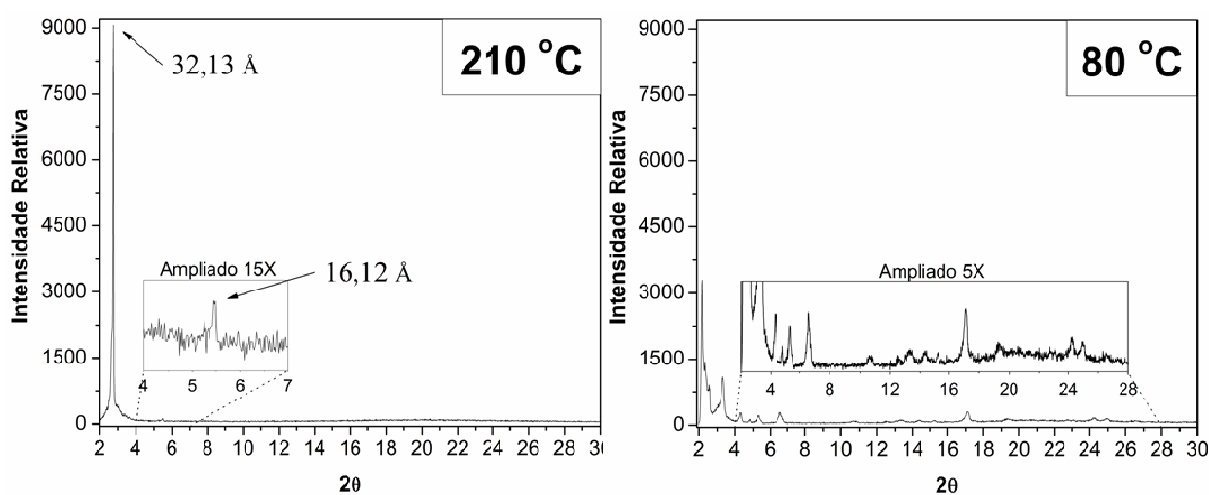


Figura 24 – Difratograma comparativo do composto **Br1C** nas temperaturas de 210 °C (aquecimento) e 80 °C (resfriamento).

No difratograma feito durante o aquecimento, em 210 °C, observam-se dois picos. Os picos de maior intensidade, que com as transformações matemáticas citadas anteriormente, nos dão uma dimensão de 32,13 Å e 16,12 Å. A razão entre os comprimentos de ambos os picos é igual a 2, o que confirma a mesofase esméctica já observada por MOLP. Já no difratograma em 80 °C, que foi feito durante o resfriamento, vários picos são observados, indicando uma cristalinidade do material.

Com o auxílio do software CS ChemBio3D Ultra 11.0, foi calculado o comprimento molecular para este composto. Considerando que a molécula esteja na conformação mais estendida possível, o comprimento máximo calculado foi de $L=38,69$ Å (Figura 25).

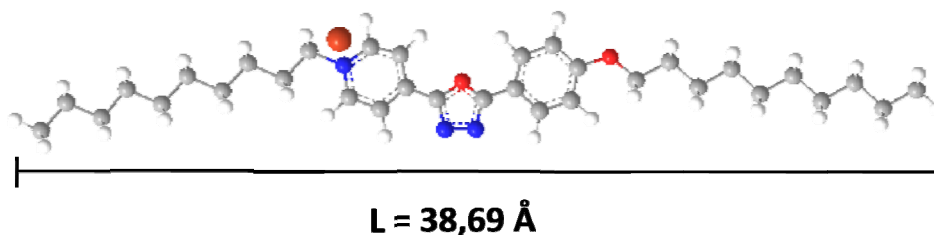


Figura 25 – Estrutura molecular do composto **Br1C** calculado por software.

A dimensão das camadas moleculares ($d = 32,13 \text{ \AA}$) obtidas por XRD é menor que a dimensão da molécula ($L = 38,69 \text{ \AA}$). A razão $d/L = 0,83$ indica a ocorrência de um fenômeno conhecido como interdigitação das cadeias alifáticas,⁴¹ onde as extremidades das cadeias alifáticas das moléculas de uma camada estão entrepostas as cadeias das moléculas da outra camada, assim como ilustrado na Figura 26 abaixo.

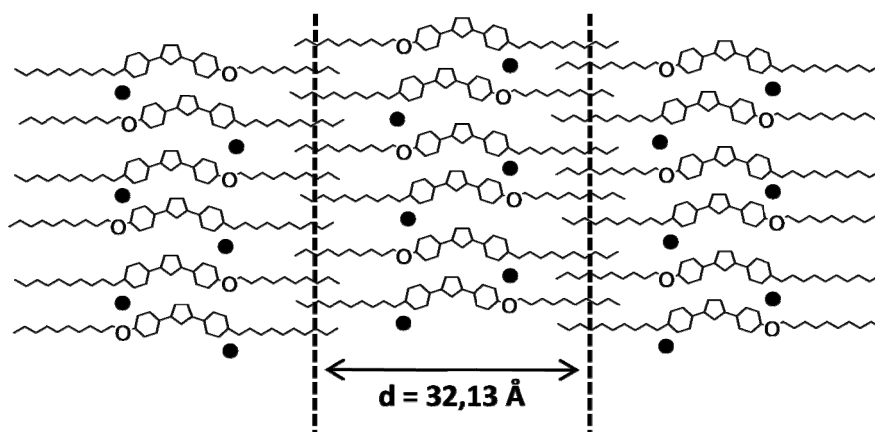


Figura 26 – Estrutura molecular do composto **Br1C** calculado por software.

Quanto às transições e estabilidade térmica, o composto **2Br** não sofre qualquer tipo de mudança de fase, degradando-se em $302 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Já os compostos **Br2C**, **BrTRP**, **I1C** e **ITRP** apresentam mesofase caracterizada como SmA e depois passaram para o líquido isotrópico. Os compostos **Br1C** e **I2C** apresentaram características de mesofase SmA porém sofreram degradação antes de passar para o líquido isotrópico. A Tabela 1 mostra de forma resumida as propriedades estudadas.

Tabela – 1 Dados de transições e estabilidade térmica para os compostos finais.

Compostos	Transições *	T °C	T_{dec.} °C **
2Br	-	-	302
Br1C	Cr-SmA SmA-Dec.	178,0 221,0	221
I1C	Cr-SmA SmA-I	206.0 220,0	227
Br2C	Cr-SmA SmA-I	150.0 190.3	212
I2C	Cr-SmA SmA-Dec	188,0 199,0	199
BrTRP	Cr-SmA SmA-I	179,0 197.0	223
ITRP	Cr-SmA SmA-I	134,0 210,0	237***

Cr – Cristalina; SmA – Esmética A; I – Isotrópico; *Transições determinadas por MOLP usando taxas de aquecimento de 10 °C min⁻¹ durante o primeiro aquecimento; **Valor determinado por TGA em atmosfera de N₂ com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹; ***Determinado por MOLP.

As propriedades de absorção e emissão também foram analisadas. Embora os CLIs tenham sido planejados para apresentar luminescência, alguns não apresentaram luminescência significativa.

Na Figura 27 são apresentados os espectros de absorção e emissão respectivamente.

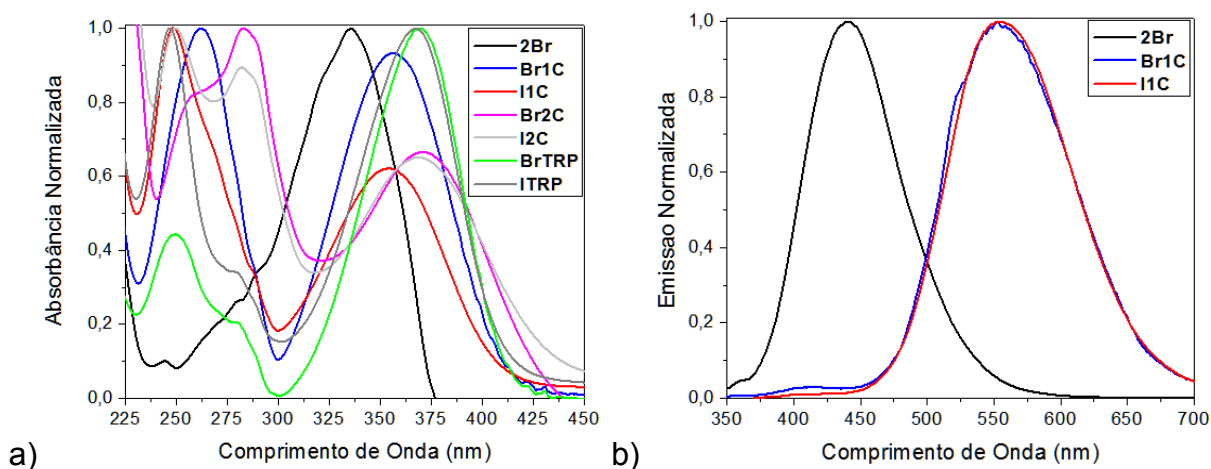


Figura 27 – Espectros de a) absorção; e b) emissão para os compostos sintetizados.

Os espectros de absorção foram feitos em acetonitrila de grau espectroscópico e os comprimentos de onda obtidos são mostrados na Tabela 2. Os espectros de emissão foram feitos para todos os compostos, porém somente os que apresentaram uma emissão significativa é que estão sendo exibidos no espectro de emissão na Figura 27. Os compostos que apresentam luminescência (**2Br**, **Br1C** e **I1C**) foram excitados em seus respectivos comprimentos de onda de máxima absorção.

Tabela – 2 Comprimentos de onda de absorção no UV-Vis e fluorescência.

Compostos	Absorção $\lambda(\text{nm})$	Emissão $\lambda(\text{nm})$
2Br	336	441
Br1C	262 e 356	553
I1C	248 e 354	555
Br2C	282 e 370	-
I2C	282 e 368	-
BrTRP	248 e 369	-
ITRP	246 e 367	-

Como apresentado na Tabela 2, pela comparação direta entre as moléculas, conseguimos observar que não houve uma variação significativa no comprimento de onda (λ) com a variação do tamanho da cadeia alquílica próxima ao contra-íon. Ao analisar as moléculas aos pares **Br1C** e **I1C**, **Br2C** e **I2C**, e por último o par **BrTRP** e

ITRP, se nota uma mínima variação no espectro de absorção no UV-vis como também no de emissão (para os compostos **Br1C** e **I1C**). Na Figura abaixo é mostrada a coloração do composto em solução de acetonitrila e sob irradiação de luz UV.

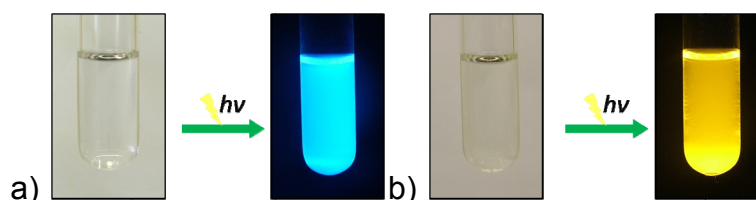


Figura 28 – Figuras apresentando a coloração e luminescência dos compostos em solução de acetonitrila e sob irradiação de luz UV; a) **2Br**; b) **Br1C**.

Alguns compostos apresentaram luminescência até a penúltima etapa da síntese, ou seja, até apresentar o anel da piridina não alquilado. Ao ser alquilado para a formação do CLI, alguns compostos pararam de apresentar luminescência ou sofreram um deslocamento batocrômico. Na Figura 29 é mostrado o espectro de absorção e emissão do composto **11**, que ao ser alquilado com o n-bromodecano gera o **Br1C**, passa a absorver e emitir em comprimentos de onda maiores.

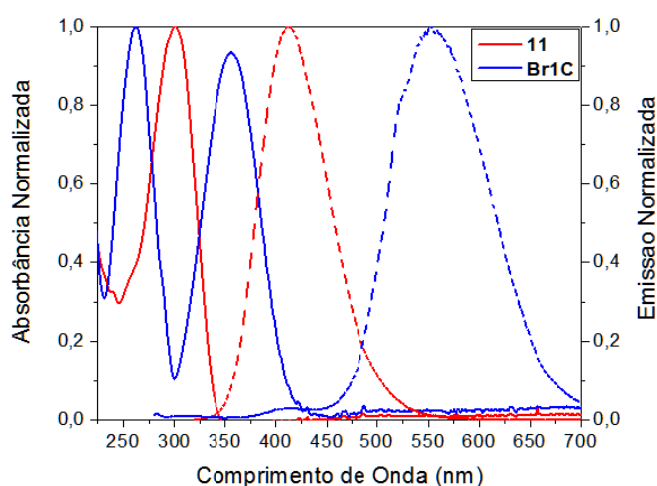


Figura 29 – Espectro de UV-Vis de absorção e emissão dos compostos **11** e **Br1C** em acetonitrila de grau espectroscópica

5 Conclusões

Sete novas moléculas derivadas do heterociclo 1,3,4-oxadiazol ou com tripla ligação $C\equiv C$ foram sintetizadas com rendimentos bastante satisfatórios e caracterizadas por ponto de fusão e através das análises de IV e RMN 1H e ^{13}C .

Dentre as moléculas finais, seis são CLIs, sendo suas propriedades investigadas por MOLP e XRD. Através das texturas apresentadas em MOLP, as mesofases apresentadas foram caracterizadas como sendo do tipo SmA, sendo ratificado através de XRD em temperatura variada. Além disso, os compostos apresentaram uma estabilidade térmica compreendida entre 200 e 300 °C.

As propriedades ópticas dos materiais também foram investigadas através de absorção no UV-vis e fluorescência. O espectro de absorção desses compostos foi bastante variado. Apenas três compostos apresentaram uma luminescência significativa, estando na região do azul (**2Br**) e do verde (**Br1C** e **I1C**).

6 Seção Experimental

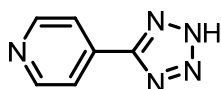
Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury Plus operando a 400 MHz e 100.6 MHz respectivamente, utilizando tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. Os deslocamentos dão dados em parte por milhão (ppm) relativos ao TMS, como padrão de referência interna. Os solventes utilizados para a obtenção dos espectros de RMN foram o clorofórmio deuterado (CDCl_3), o ácido trifluoroacético deuterado (TFA-d), dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6), acetona deuterada (acetona-d_6), metanol deuterado (CD_3OD) e água deuterada (D_2O).

As análises de TGA foram feitas em um equipamento Shimadzu com módulo TGA-50 ambos com taxa de aquecimento/resfriamento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e fluxo de nitrogênio de 50 mL min^{-1} .

Os pontos de fusão, as temperaturas de transição e as texturas mesomórficas foram determinadas utilizando um microscópio de luz polarizada Olympus BX50 equipado com placa de aquecimento Mettler Toledo FP82 HT Hot Stage.

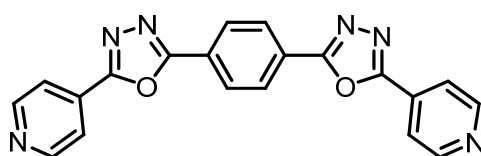
A absorção foi feita em um equipamento HP UV-Vis modelo 8453 a $25\text{ }^\circ\text{C}$, e os espectros de IV foram realizados em espectrômetro Perkin-Elmer modelo 283 utilizando pastilhas de KBr ou em filme.

Os reagentes utilizados foram adquiridos comercialmente (Aldrich, Merck, Acros, Fluka e Vetec) e foram utilizados sem purificação prévia, exceto quando o solvente seco era necessário. A piridina foi seca utilizando micro-destilação na presença de KOH. Os produtos foram purificados utilizando coluna cromatográfica utilizando sílica-gel 70-230mesh (Vetec ou Macherey-Nagel) ou recristalizados em solventes comerciais P.A.

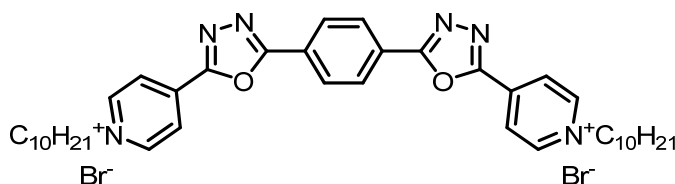


5-(4-piridil)-tetrazol (2). Em um balão de fundo redondo foram adicionados o 4-cianopiridina (**1**) ($10.0\text{ g } 96.1\text{ mmol}$), a NaN_3 ($18,73\text{ g } 288,2\text{ mmol}$) o NH_4Cl ($15,41\text{ g}$

288,2 mmol) e 50 mL de DMF, foi mantido sob aquecimento e agitação a uma temperatura de 125 °C por 28 horas. Foram feitas extrações com clorofórmio (3 x 50 mL). O produto obtido após a retirada do solvente rendeu 9,61 g (68 %) de um sólido branco. Pf: 253 °C (dec.). IV (pastilha de KBr) n_{max} cm^{-1} : 3099, 3072, 3056, 3036, 2501, 2107, 2023, 1907, 1629, 1529, 1440, 1387, 1095, 1042, 990, 847, 751. ^1H RMN (DMSO- d_6) δ ppm: 8.03 (d, J = 4.4 Hz, 2H, Pir-H), 8.83 (d, J = 4.4 Hz, 2H, Pir-H), ^{13}C RMN (DMSO- d_6) δ ppm: 121.63, 133.81, 150.93, 155.97.

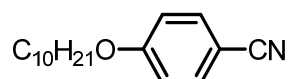


1,4-bis(5-(piridin-4-il)-1,3,4-oxadiazol-2-il)benzeno (5). Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e tubo secante (CaCl_2) foram adicionados o ácido tereftálico (**3**) (2,15 g 13,0 mmol) e 10 mL de SOCl_2 e foi mantido sob agitação e refluxo por 27 horas. Após esse período o SOCl_2 restante foi retirado por destilação a vácuo e o cloreto do ácido tereftálico (**4**), um sólido branco, foi obtido, em seguida foram adicionados o 5-(4-piridil)-tetrazol (**2**) (4,0 g 27,2 mmol) e 40 mL de piridina e foi mantido o refluxo por 20 horas. A solução foi resfriada a temperatura ambiente e vertida em 500 mL água/gelo, basificada a $\text{pH} \approx 12$, o sólido filtrado foi recristalizado em DMF rendendo 3,39 g (74 %) ^1H RMN (TFA- d) δ ppm: 8.68 (s, 4H, Ar-H), 9.05 (d, J = 6.4 Hz, 4H, Pir-H), 9.29 (d, J = 6.4 Hz, 4H, Pir-H), ^{13}C RMN (TFA- d) δ ppm: 124.97, 125.97, 129.12, 139.92, 143.28, 167,08.

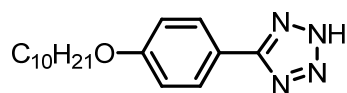


brometo de 4,4'-(5,5'-(1,4-fenileno)bis(1,3,4-oxadiazol-5,2-diil))bis(1-decylpiridinio) (2Br) Em um balão de fundo redondo foram adicionados 0,5 g (1,35 mmol) do composto **5**, o 1-bromodecano (0,62 mL 2,99 mmol) e 20 mL de DMF e foi mantido agitação a 130 °C por 48 horas. A solução foi resfriada a temperatura ambiente e vertida em 100 mL de éter etílico, o precipitado foi filtrado e lavado com éter etílico. A recristalização foi feita em diclorometano rendendo 0,77 g (70 %) de um sólido marrom claro. Pf. 302 °C (dec) IV (pastilha de KBr) n_{max} cm^{-1} : 3074, 3025,

2952, 2917, 2851, 1644, 1566, 1487, 1174, 1085, 862, 718. ^1H RMN ($\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$) δ ppm: 0.88 (t, $J = 6.7$ Hz, 6H, CH_3), 1.20 – 1.37 (m, 24H, $-\text{CH}_2-$), 1.43 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 2.12 (qui, $J = 6.8$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pir}^+$), 4.82 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{Pir}^+$), 8.52 (s, 4H, Ar-H), 8.87 (d, $J = 7.0$ Hz, 4H, Pir-H), 9.39 (d, $J = 7.0$ Hz, 4H, Pir-H). ^{13}C RMN ($\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$) δ ppm: 13.98, 22.73, 26.28, 29.14, 29.35, 29.49, 29.56, 31.81, 31.95, 62.81, 125.34, 126.46, 128.83, 138.16, 146.41, 161.21, 166.34.

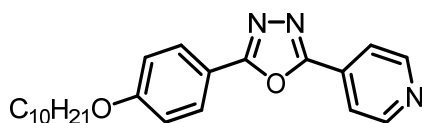


4-deciloxybenzonitrila (7). Em um balão de fundo Redondo foram adicionados a 4-hidroxibenzonitrila (**6**) (4,88 g 40.9 mmol), o 1-bromodecano (8,53 mL 40.9 mmol), o K_2CO_3 (14,1 g 102.2 mmol), e 200 ml de butanona, foi mantido o refluxo por 30 horas. Após esse período a suspensão foi filtrada e lavada com THF. O solvente foi removido e o sólido obtido foi dissolvido em éter. A fase orgânica foi lavada com solução de NaOH 5% (1 x 50 ml), com solução de HCl 5% (1 x 50 ml), H_2O (1 x 50 ml) e seca com Na_2SO_4 anidro. O produto obtido após a retirada do solvente rendeu 21.5 g (90 %) de um sólido amarelo escuro. Pf: 30.0 – 32.6 °C. IV (KBr): 2917, 1851, 2215 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1604, 1504, 1468, 1406, 1296, 1255, 1166, 1120, 1034, 824. ^1H RMN (CDCl_3) δ ppm: 0.89 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3), 1.25 – 1.35 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 1.46 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.80 (qui, $J = 6.8$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.00 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6.94 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.58 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ ppm: 14.10, 22.65, 25.90, 28.95, 29.29, 29.51, 31.86, 68.41, 103.45, 115.16, 119.26, 136.96, 162.49.

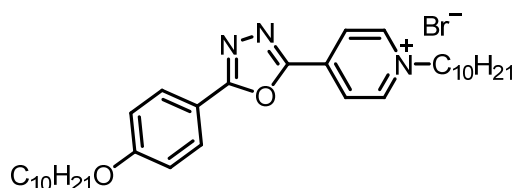


5-(4-deciloxyfenil)tetrazol (8). Em um balão de fundo redondo foram adicionados a 4-deciloxybenzonitrila (**7**) (9.51 g 36.6 mmol), a NaN_3 (7.14 g 109.9 mmol), o NH_4Cl (5.88 g 109.9 mmol), 100 mL de DMF e foi mantido a agitação e refluxo por 20 horas. Após esse período a suspensão foi resfriada a temperatura ambiente e vertida em 400 mL de água/gelo e acidificada a $\text{pH} \approx 3$ com solução aquosa de HCl 10 %. O sólido branco obtido foi filtrado e lavado com bastante água e recristalizado em acetona, rendendo 19.7 g (86 %) de um sólido esbranquiçado. Pf: 153.5 – 154.8

°C.¹⁴. IV (KBr): 2920, 2857, 2549, 2467, 1903, 1615, 1493, 1461, 1402, 1254, 1168, 1045, 988, 829. ¹H RMN (CDCl₃ + DMSO-d₆) δ ppm: 0.90 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 1.24 – 1.40 (m, 12H, -CH₂-), 1.50 (m, 2H, -CH₂-), 1.81 (qui, *J* = 8.1 Hz, 2H, -CH₂CH₂O-), 4.05 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, -CH₂O-), 7.04 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.04 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H). ¹³C RMN (CDCl₃ + DMSO-d₆) δ ppm: 13.63, 22.07, 25.39, 28.58, 28.70, 28.94, 31.28, 67.64, 114.51, 115.94, 128.28.

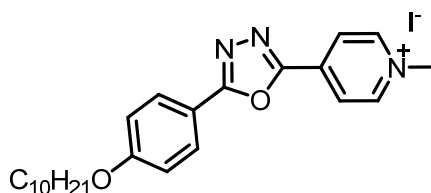


2-(4-deciloxyfenil)-5-(piridin-4-il)-1,3,4-oxadiazol (11). Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e tubo secante (CaCl₂) foram adicionados o ácido isonicotínico (**9**) (1.00 g 8.13 mmol), 5 mL de SOCl₂ e foi mantido o refluxo por 3 horas. Após ser convertido em seu cloreto de ácido (**10**), o SOCl₂ restante foi retirado por destilação a vácuo e foi adicionado o 5-(4-deciloxyfenil)tetrazol (**8**) (2.46 g 8.13 mmol) e 15 mL de piridina seca ao balão e refluxado por mais 20 horas. A solução foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 300 mL de água/gelo e basificada a pH ≈ 10 com solução aquosa de NaOH 10 %. O precipitado foi filtrado e lavado com bastante água e recristalizado em isopropanol/H₂O, rendendo 2.46 g (80 %) de um sólido branco. Pf: 94.8 – 95.4 °C. IV (KBr): 2916, 2854, 1608, 1570, 1536, 1494, 1475, 1414, 1398, 1301, 1259, 1179, 1016, 834, 741, 703. ¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: 0.89 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H, CH₃), 1.20 – 1.43 (m, 12H, -CH₂-), 1.49 (m, 2H, -CH₂-), 1.83 (qui, *J* = 7.7 Hz, 2H, -CH₂CH₂O-), 4.05 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, -CH₂O-), 7.04 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.98 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H, Pir-H), 8.08 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.84 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H, Pir-H). ¹³C RMN (CDCl₃) δ ppm: 14.10, 22.66, 25.97, 29.08, 29.30, 29.34, 29.54, 31.88, 68.34, 115.09, 115.43, 120.20, 128.93, 131.17, 150.82, 162.23, 162.40, 165.51.

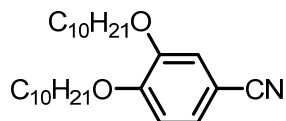


Brometo de 1-decil-4-[5-(4-deciloxyfenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]piridínio (Br1C). Em um balão de fundo redondo foram adicionados o 2-(4-deciloxyfenil)-5-(piridin-4-il)-

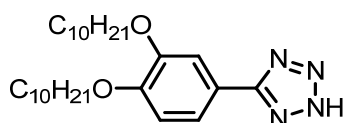
1,3,4-oxadiazol (**11**) (1.50 g 3.96 mmol), o 1-bromodecano (1.65 ml 7.92 mmol), 20 mL de acetonitrila e foi mantido o refluxo por 26 horas. Após esse período a solução foi então resfriada a temperatura ambiente e vertida em 300 mL de éter e filtrada. O composto foi dissolvido em etanol a quente e a precipitação foi forçada pela adição de éter rendendo 1.71 g (72 %) de um sólido amarelo. Pf: Cr – 178.0 °C – SmA – 223.3 °C – dec. IV (KBr): 2918, 2849, 1641, 1609, 1488, 1468, 1433, 1311, 1262, 1176, 838. ^1H RMN (CDCl_3) δ ppm: 0.86 (t, J = 6.8 Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 0.89 (t, J = 6.7 Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.15 – 1.53 (m, 22H, $-\text{CH}_2-$), 1.73 – 1.88 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 2.09 (qui, J = 7.2 Hz, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}-$), 4.05 (t, J = 6.5 Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 5.08 (t, J = 7.3 Hz, 2H, Pir^+CH_2-), 7.04 (d, J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.08 (d, J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.69 (d, J = 6.1 Hz, 2H, Pir-H), 9.70 (d, J = 6.1 Hz, 2H, Pir-H). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ ppm: 14.06, 14.09, 22.61, 22.64, 25.94, 26.13, 29.03, 29.19, 29.31, 29.33, 29.39, 29.52, 31.77, 31.86, 31.92, 62.51, 68.49, 114.10, 115.38, 124.18, 129.63, 138.03, 146.36, 159.56, 163.19, 167.40.



Iodeto de 1-metil-4-[5-(4-deciloxyfenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]piridínio (11C). Em um balão de fundo redondo foi adicionado o 2-(4-deciloxyfenil)-5-(piridin-4-il)-1,3,4-oxadiazol (**11**) (0,50 g 1,32 mmol) o iodometano (0,94 g 6,59 mmol) e 30 mL de acetonitrila e foi mantido refluxo por 24 horas. A solução foi concentrada no rotaevaporador para a retirada do solvente e do reagente em excesso. A purificação foi feita em maceração em hexano fervente rendendo 0,52 g (75 %) de um sólido amarelo. Pf: Cr – 206 °C – SmA – 220 °C – I. IV (Pastilha de KBr) $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$: 2935,44 (C-H), 3018, 2916, 2850, 1646, 1608, 1487, 1469, 1311, 1262, 1175, 838. ^1H RMN ($\text{CDCl}_3 + \text{DMSO}-d_6$) δ ppm: 0.88 (t, 3H, CH_3), 1.20 – 1.39 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 1.49 (qui, J = 6.6 Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.83 (qui, J = 6.6 Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.08 (t, J = 6.6 Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 4.64 (s, 3H, Pir^+CH_3), 7.08 (d, J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.70 (d, J = 6.7 Hz, 2H, Pir-H), 9.45 (d, J = 6.7 Hz, 2H, Pir-H).

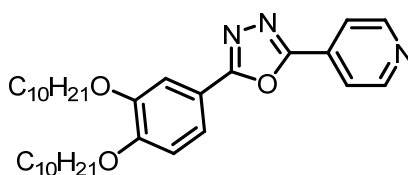


3,4-dideciloibenzonitrila (13). Em um balão de fundo redondo foram adicionados a 3,4-dihidroxibenzonitrila (3,0 g 22,2 mmol), o K_2CO_3 (15,32 g 111,0 mmol), o TBAB (0,3 g 0,9 mmol), o 1-bromodecano (11,58 mL 55,5 mmol) e 90 mL de butanona e foi mantido o refluxo por 28 horas. A suspensão foi filtrada ainda quente e lavada com butanona quente. O solvente foi retirado no rotaevaporador, restando um óleo amarelado que lentamente solidificava. O sólido foi dissolvido em diclorometano, lavado com uma solução de NaOH 5 %, a fase orgânica foi seca com $NaSO_4$ anidro e o solvente retirado no rotaevaporador. A recristalização foi realizada em acetonitrila, restando um sólido branco 8,75 g (95 %) Pf. 72,1 – 73,3 °C. IV (pastilha de KBr) $\nu_{max} cm^{-1}$: 2954, 2918, 2872, 2849, 2221 ($C\equiv N$), 1597, 1581, 1519, 1468, 1422, 1280, 1244, 1139, 992, 812, 722. 1H RMN ($CDCl_3$) δ ppm: 0.89 (t, J = 6.8 Hz, 6H, CH_3), 1.23 – 1.35 (m, 24H, $-CH_2-$), 1.46 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.84 (m, 4H, $-CH_2CH_2O-$), 3.99 (t, J = 6.6 Hz, 2H, $-CH_2O-$), 4.03 (t, J = 6.6 Hz, 2H, $-CH_2O-$), 6.87 (d, J = 8.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.08 (d, J = 1.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.23 (dd, J = 8.4 Hz e J = 1.9 Hz, 1H, Ar-H). ^{13}C RMN ($CDCl_3$) δ ppm: 14.35, 22.92, 26.16, 29.17, 29.24, 29.56, 29.79, 29.81, 32.14, 69.32, 69.65, 103.69, 112.90, 116.20, 119.69, 126.53, 149.26, 153.29.

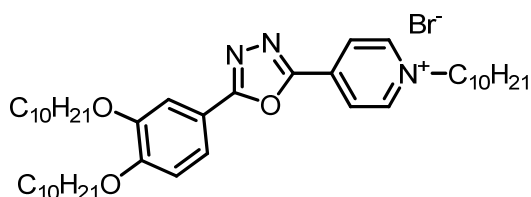


5-(3,4-dideciloifenil)tetrazol (14). Em um balão de fundo redondo de 250 mL foram adicionados 3,4-dideciloibenzonitrila (13) (8,35 g 20,1 mmol), a NaN_3 (3,92 g 60,3 mmol), o NH_4Cl (3,23 g 60,3 mmol) e 60 mL de DMF sendo mantida a agitação e refluxo por 24 horas. A suspensão após resfriada a temperatura ambiente, foi vertida em 400 mL de água/gelo e acidificado a pH \approx 2 com uma solução de HCl 10 %, filtrada e lavada com água. A recristalização foi feita em acetonitrila, restando 7,11 g (78 %) de um sólido branco. Pf. 159,3 – 162,0 °C IV (pastilha de KBr) $\nu_{max} cm^{-1}$: 2921, 2848, 2744, 2613, 1607, 1512, 1465, 1272, 1239, 1133, 1039, 812, 746. 1H RMN ($CDCl_3$ + $DMSO-d_6$) δ ppm: 0.89 (t, J = 6.8 Hz, 6H, CH_3), 1.25 – 1.40 (m, 22H, $-CH_2-$

), 1.49 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.85 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.06 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 4.09 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6.98 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.63 (dd, $J = 8.4$ Hz e $J = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.67 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H). ^{13}C RMN ($\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$) δ ppm: 14.26, 22.78, 26.09, 26.13, 29.23, 29.30, 29.44, 29.66, 29.67, 29.70, 29.72, 32.00, 69.23, 69.43, 112.37, 113.38, 120.48, 149.46, 151.55.

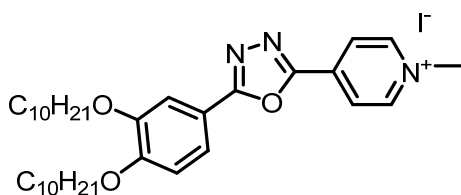


2-(3,4-dideciloxyfenil)-5-(piridin-4-il)-1,3,4-oxadiazol (15). Em um balão de 250 mL de fundo redondo foram adicionados ácido isonicotínico (1,0 g 8,73 mmol), o SOCl_2 (5,0 mL) e duas gotas de DMF, sendo mantido sob agitação e refluxo por 4 horas. Após este período, o excesso de SOCl_2 foi retirado no rotaevaporador. Em seguida foram adicionados o 5-(3,4-dideciloxyfenil)tetrazol (**14**) (3,73 g 8,13 mmol) e 15 mL de piridina seca. O refluxo foi mantido por mais 20 horas e após esse período a solução foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 400 mL de água/gelo e basificada a $\text{pH} \approx 10$ com solução de NaOH 10 %. O sólido formado foi filtrado, lavado com água e recristalizado em acetonitrila rendendo 3,91 g (90 %) de um sólido esbranquiçado. Pf: 79,0 – 80,1 °C. ^1H RMN (CDCl_3) δ ppm: 0.88 (t, $J = 6.5$ Hz, 6H, CH_3), 1.25 - 1.40 (m, 24H, $-\text{CH}_2-$), 1.49 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.87 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.09 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 6.99 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.66 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.69 (dd, $J = 8.4$ Hz e $J = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H), 8.00 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, Pir-H), 8.85 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, Pir-H). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ ppm: 14.36, 22.93, 26.22, 29.29, 29.40, 29.59, 29.63, 29.65, 29.81, 29.82, 29.85, 29.87, 32,15, 69.37, 69.68, 111,85, 113.01, 115.74, 120.50, 120.98, 131.44, 149.60, 151.07, 152.95, 162.54, 165.89.

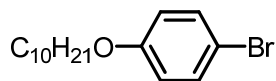


Brometo de 4-(5-(3,4-dideciloxyfenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)-1-decilpiridina (Br2C). Em um balão de 25 mL equipado com condensador foram adicionados o 2-(3,4-

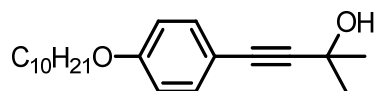
dideciloifenil)-5-(piridin-4-il)-1,3,4-oxadiazol (**15**) (1,0 g 1,86 mmol) e 10 mL do 1-bromodecano. A suspensão foi aquecida a 90 °C e agitada durante 3 dias. Após esse período foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em hexano e filtrada. O sólido obtido foi macerado duas vezes em hexano fervente e filtrado a quente, rendendo 0,93 g (66 %) de um sólido amarelado. Pf: Cr – 150.0 °C – SmA – 190.3 °C – I. ¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: 0.84 (m, 9H, -CH₃), 1.18 – 1.42 (m, 36H, -CH₂-), 1.47 (m, 6H, -CH₂-), 1.85 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 2.08 (qui, *J* = 6.9 Hz, 2H, -CH₂CH₂Pir⁺-), 4.06 (m, 4H, -OCH₂-), 5.08 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, Pir⁺CH₂-), 6.95 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.57 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.69 (dd, *J* = 8.4 Hz e *J* = 1.9 Hz, 1H, Ar-H), 8.67 (d, *J* = 6.1 Hz, 2H, Pir-H), 9.77 (d, *J* = 6.1 Hz, 2H, Pir-H). ¹³C RMN (CDCl₃) δ ppm: 14.34, 22.86, 22.90, 26.20, 26.26, 26.37, 29.26, 29.30, 29.39, 29.43, 29.58, 29.66, 29.82, 32.02, 32.13, 62.67, 69.38, 69.70, 111.75, 113.01, 114.34, 121.89, 124.40, 138.15, 146.75, 149.72, 153.81, 159.89, 167.68.



Iodeto de 4-(5-(3,4-dideciloifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)-1-metilpiridina (I2C). Em um balão de fundo redondo foi adicionado o 2-(3,4-dideciloifenil)-5-(piridin-4-il)-1,3,4-oxadiazol (**15**) (1,0 g 1,86 mmol), o iodometano (1,32 g 9,30 mmol), 60 mL de acetonitrila e foi mantido refluxo por 24 horas. A solução foi concentrada no rotaevaporador para a retirada do solvente e do reagente em excesso. A purificação foi feita em maceração em éter rendendo 1,06 g (84 %) de um sólido amarelo escuro. Pf: Cr – 188 °C – SmA – 199 Dec. IV (Pastilha de KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 2929, 2851, 1642, 1603, 1493, 1466, 1280. ¹H RMN (CDCl₃ + DMSO-d₆) δ ppm: 0.91 (t, 6H, -CH₃), 1.20 – 1.44 (m, 24H, -CH₂-), 1.54 (m, 4H, -CH₂-), 1.89 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 4.14 (m, 4H, -OCH₂-), 4.69 (s, 3H, Pir⁺CH₃), 7.07 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.68 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.80 (dd, *J* = 8.5 Hz e *J* = 1.9 Hz, 1H, Ar-H), 8.73 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H, Pir-H), 9.55 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H, Pir-H).

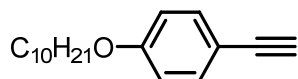


4-deciloxybromobenzene (17). Para um balão de 500 mL, foram transferidos o 4-bromofenol (7.90 g 45.7 mmol), o 1-bromodecano (10.0 mL 47.9 mmol), o K_2CO_3 (12.60 g 91.34 mmol) e 200 mL de butanona, sendo a mistura foi refluxada por 20 horas. Após este período, a fração insolúvel foi filtrada, lavada com butanona e a fase orgânica concentrada em rotaevaporador. O óleo restante foi dissolvido em éter etílico (200 mL) e lavado com solução de NaOH 5% (2 x 50 mL) e H_2O (1 x 50 mL). A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 e o solvente retirado a pressão reduzida, resultando em 13.5 g (94 %) de um óleo incolor. **IV** (Filme) $\nu_{max}cm^{-1}$: 2942, 2903, 2835, 2537, 2277, 2037, 1872, 1584, 1488, 1459, 1289, 1246, 1175, 1103, 1072, 1032, 1004, 821, 599, 506 cm^{-1} . 1H RMN ($CDCl_3$) δ ppm: 0.91 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, - CH_3), 1.24 – 1.39 (m, 12H, - CH_2 -), 1.46 (m, 2H, - CH_2 -), 1.78 (m, 2H, - CH_2CH_2O -), 3.91 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, - OCH_2 -), 6.78 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.37 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H). ^{13}C RMN ($CDCl_3$) δ ppm: 14.40, 22.96, 26.28, 29.45, 29.61, 29.66, 29.84, 29.85, 32.18, 68.47, 112.77, 116.49, 132.39, 158.49.

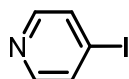


4-(4-deciloxyfenil)-2-metil-3-butin-2-ol (18). Em um balão de três bocas equipado com funil de adição, condensador e sob fluxo de argônio, foram transferidos o p-deciloxybromobenzene (**17**) (5,0 g 16,02 mmol), o catalisador $PdCl_2(PPh_3)_2$ (0,112 g 0,16 mmol), a PPh_3 (0,042 g 0,16 mmol), 50 mL de TEA e foi iniciado o aquecimento. Quando a temperatura atingiu 50 °C foi então adicionado o CuI (0,0152 g 0,08 mmol) e lentamente gotejado o 2-metil-3-butin-2-ol (2,02g 24,11mmol), sendo levado a refluxo por mais 4 horas. Após esse período a solução foi resfriada a temperatura ambiente, filtrada em celite, lavada com THF e concentrada no rotaevaporador. A purificação foi realizada em coluna de sílica utilizando uma mistura de hexano/acetato de etila (95:5) como eluente, rendendo 3,84 g (76 %) de um óleo amarelado o qual lentamente solidifica. **IV** (pastilha KBr) $\nu_{max}cm^{-1}$: 3324, 2921, 2852, 1606, 1509, 1247, 1168, 834. 1H RMN ($CDCl_3$) δ ppm: 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, - CH_3), 1.24 – 1.36 (m, 12H, - CH_2 -), 1.44 (m, 2H, - CH_2 -), 1.61 (s, 6H), 1.77 (m, 2H, - CH_2CH_2O -), 2.05 (s, 1H, -OH), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, - OCH_2 -), 6.81 (d, $J = 8.8$ Hz,

2H, Ar-H), 7.33 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ ppm: 14.35, 22.90, 26.22, 29.40, 29.54, 29.51, 29.78, 31.78, 32.12, 65.96, 68.27, 82.39, 92.39, 114.63, 133.27, 159.40.

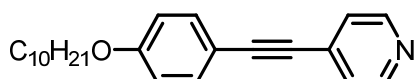


1-deciloxi-4-etinilbenzeno (19). Em um balão de 250 mL foi dissolvido o KOH (1,57 g 27,87 mmol) em 30 mL de isopropanol a 50 °C sendo em paralelo o alquino (18) (2.94 g 9,29 mmol) dissolvido em 25 mL de isopropanol e depois adicionado na solução de KOH. Um aparelho de micro destilação foi adaptado e a mistura foi lentamente aquecida, e durante um período de 4 horas, foi destilado o azeótropo acetona/tolueno. Análise de TLC indicou término da reação a purificação foi feita em coluna cromatográfica de sílica utilizando hexano como eluente, resultando em 1,32 g (55 %) de um óleo levemente amarelado. IV (Filme) $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$: 3316, 3298, 2925, 2854, 1606, 1505, 1288, 1246, 1169, 830. ^1H RMN (CDCl_3) δ ppm: 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.25 – 1.38 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 1.45 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.78 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 2.99 (s, 1H, $-\text{CH}$), 3.95 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 6.83 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ ppm: 14.37, 22.93, 26.24, 29.40, 29.57, 29.62, 29.80, 32.14, 68.29, 75.86, 75.90, 84.01, 114.09, 114.67, 133.79, 159.78.

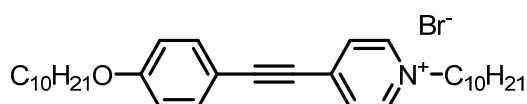


4-iodopiridina (22). A uma solução de 4-aminopiridina (20) (2,0 g 21,0 mmol) em 17 mL de ácido tetrafluorbórico e resfriada a -10 °C em um banho de gelo/NaCl/acetona, foi adicionado o NaNO_2 (1,58 g 23,0 mmol) em pequenas porções e sob intensa agitação. Após o término da adição, manteve-se o banho por mais 30 minutos sendo a suspensão filtrada, obtendo-se o sal de diazônio (21). Este foi adicionado a uma solução saturada de KI (acetona 20 mL/ H_2O 30 mL). À solução de coloração marrom foi adicionada uma solução saturada de tiosulfato de sódio até completa descoloração. Na sequência foi realizada a neutralização com bicarbonato de sódio. O produto foi extraído com éter etílico (3 x 50 mL), a fase

orgânica lavada com água (3 x 100 mL) e solução saturada de cloreto de sódio (1 x 100 mL). A fase orgânica foi então seca usando NaSO₄ e o solvente retirado no rotaevaporador. O composto foi purificado em coluna cromatográfica de sílica utilizando clorofórmio como eluente, rendendo 2,3 g (54 %) de um sólido marrom. Pf. 100,9 – 102,0 °C (decompõe). ¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: 7.51 (d, *J* = 5.3 Hz, 2H, Pir-H), 8.05 (d, *J* = 5.3 Hz, 2H, Pir-H).

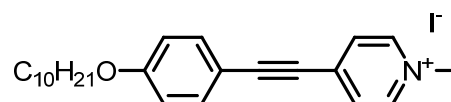


4-(4-deciloxyfeniletinil)piridina (23). A um balão de 125 mL sob fluxo de gás inerte, equipado com condensador e funil de adição foram adicionados a 4-iodopiridina (**22**) (0,4 g 1,94 mmol), o catalisador PdCl₂(PPh₃)₂ (0,068 g 0,097 mmol), a PPh₃ (0,025 g 0,097 mmol), 20 mL de TEA e 10 mL de THF seco. O conjunto foi aquecido até 60 °C e então o CuI (0,0152g, 0,08mmol) foi lentamente adicionado. Posteriormente, com a temperatura em 70 °C, o alquino 1-deciloxi-4-etinilbenzeno (**29**) foi dissolvido em 10 mL de THF seco e lentamente adicionado à solução, sendo então mantido o refluxo por 3 horas. A solução foi filtrada em celite e lavada com THF. Após evaporação do solvente, foi obtido 0,61 g (95 %) de um sólido esbranquiçado que foi utilizado sem a necessidade de purificação. Pf: 58,1 – 59,0 °C. IV (Pastilha de KBr) $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$: 2935 (C-H), 2917, 2851, 2223 (C≡C), 1607 (C=N), 1591, 1513, 1288, 1253, 1017, 825. ¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, -CH₃), 1.25 – 1.38 (m, 12H, -CH₂-), 1.44 (m, 2H, -CH₂-), 1.78 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 3.96 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 6.87 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H, Pir-H), 7.46 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.56 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H, Pir-H). ¹³C RMN (CDCl₃) δ ppm: 14.35, 22.92, 26.24, 29.38, 29.56, 29.61, 29.79, 29.80, 32.13, 68.36, 85.79, 94.72, 114.03, 114.89, 125.60, 132.13, 133.68, 149.90, 160.20.



brometo de 1-decil-4-(4-deciloxyfeniletinil)piridínio (BrTRP). Em um balão de 50 mL foram adicionados o 4-(4-deciloxyfeniletinil)piridina (**23**) (0,45 g 1,34 mmol), o 1-bromodecano (0,44 g 2,01 mmol) e 10 mL de acetonitrila, o conjunto foi refluxado por 22 horas. A solução foi concentrada no rotaevaporador rendendo 0,61 g (95 %).

Pf: Cr – 179,0 °C – SmA – 197,0 °C – I. IV (Pastilha de KBr) $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$: 2923, 2853, 2220, 2191, 1638, 1600, 1521, 1254, 1139, 854. ^1H RMN (CDCl_3) δ ppm: 0.80 (m, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.12 – 1.33 (m, 24H, $-\text{CH}_2-$), 1.40 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.73 (qui, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1.98 (qui, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pir}^+-$), 3.93 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 4.84 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, Pir^+CH_2-), 6.85 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, Ar-H), 7.92 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, Pir-H), 9.45 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, Pir-H). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ ppm: 14.08, 22.61, 22.63, 25.92, 26.06, 29.02, 29.09, 29.20, 29.26, 29.30, 29.35, 29.42, 29.49, 31.78, 31.85, 31.88, 61.33, 68.31, 85.14, 106.81, 111.63, 114.99, 128.94, 134.74, 140.89, 144.59, 161.63.



Iodeto de 1-metil-4-(4-deciloxfeniletinil)piridínio (ITRP). Em um balão de fundo redondo foi adicionado o 4-(4-deciloxfeniletinil)piridina (**23**) (1,00 g 2,98 mmol), o iodometano (2,12 g 19,5 mmol), 30 mL de acetonitrila e foi mantido refluxo por 30 horas. Após o refluxo a solução foi vertida em éter e filtrada. Pf: Cr – 134 °C – SmA – 210 °C – I. ^1H RMN (CDCl_3) δ ppm: 0.87 (t, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.21 – 1.39 (m, 14H, $-\text{CH}_2-$), 1.78 (q, $J = 6.5$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.97 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 4.61 (s, 3H, Pir^+CH_3), 6.90 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.54 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.91 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H, Pir-H), 9.16 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H, Pir-H).

7 Referências Bibliográficas

- 1 SERGEYEV, S.; PISULA, W.; GEERTS, Y. H. "*Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors*". Chemical Society Reviews, **2007**, 36, 1902-1929.
- 2 LASCHAT, S.; BARO, A.; STEINKE, N.; GIESSELMANN, F.; HÄGELE, C.; SCALIA, G.; JUDELE, R.; KAPATSINA, E.; SAUER, S.; SCHREIVOGEL, A.; TOSONI, M. "*Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics*". Angewandte Chemie International Edition, **2007**, 46(26), 4832-4887.
- 3 KATO, T.; MIZOSHITA, N.; KISHIMOTO, K. "*Functional Liquid-Crystalline Assemblies: Self-Organized Soft Materials*". Angewandte Chemie International Edition, **2006**, 45(1), 38-68.
- 4 KUMAR, S. "*Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects*". Chemical Society Reviews, **2006**, 35(1), 83-109.
- 5 YOSHIO, M.; MUKAI, T.; OHNO, H.; KATO, T. "*One-Dimensional Ion Transport in Self-Organized Columnar Ionic Liquids*". Journal of the American Chemical Society, **2004**, 126(4), 994-995.
- 6 BINNEMANS, K. "*Ionic Liquid Crystals*". Chemical Reviews, **2005**, 105(11), 4148-4204.
- 7 BECHTOLD, I. H. "*Cristais Líquidos: Um sistema complexo de simples aplicação*". Revista Brasileira de Ensino de Física, **2005**, 27, 33-345.
- 8 SAEVA, F. D., *Liquid Crystals: The Fourth State of Matter*. **1979**, Dekker M.: New York, N. Y.
- 9 VEENA, P.; SHIN-WOONG, K.; XIANGHONG, Q.; SATYENDRA, K. "*Photo-responsive and electrically switchable mesophases in a novel class of achiral bent-core azo compounds*". Journal of Materials Chemistry, **2004**, 14(9), 1495-1502.
- 10 CHANDRASEKHAR, S.; MADHUSUDANA, N. V. "*Liquid Crystals*". Annual Review of Materials Science, **1980**, 10, 133-155.
- 11 CRISTIANO, R.; VIEIRA, A. A.; ELY, F.; GALLARDO, H. "*Synthesis and characterization of luminescent hockey stick-shaped liquid crystalline compounds*". Liquid Crystals, **2006**, 33(4), 381 - 390.
- 12 KATO, T. SCIENCE, **2002**, 295, 2414.

- 13 TSCHIRSKE, C. "*Molecular self-organization of amphotropic liquid crystals*". Progress in Polymer Science, **1996**, 21(5), 775-852.
- 14 TSCHIRSKE, C. "*Amphotropic liquid crystals*". Current Opinion in Colloid & Interface Science, **2002**, 7(5-6), 355-370.
- 15 CARDINAELS, T.; DRIESEN, K.; PARAC-VOGT, T. N.; HEINRICH, B.; BOURGOGNE, C.; GUILLON, D.; DONNIO, B.; BINNEMANS, K. "*Design of High Coordination Number Metallomesogens by Decoupling of the Complex-Forming and Mesogenic Groups: Nematic and Lamello-Columnar Mesophases*". Chemistry of Materials, **2005**, 17(26), 6589-6598.
- 16 GALLARDO, H.; CRISTIANO, R.; VIEIRA, A. A.; NEVES FILHO, R. A. W.; SRIVASTAVA, R. M.; BECHTOLD, I. H. "*Non-symmetrical luminescent 1,2,4-oxadiazole-based liquid crystals*". Liquid Crystals, **2008**, 35(7), 857 - 863.
- 17 THOMAS, C.; JAN, R.; PETER, N.; KRIS, D.; KRISTOF VAN, H.; LUC VAN, M.; GUOJIE, W.; STEVEN DE, F.; EVA FERNANDEZ, I.; DANIEL, G.; BERTRAND, D.; KOEN, B.; DUNCAN, W. B. "*Rigid tetracatenar liquid crystals derived from 1,10-phenanthroline*". Soft Matter, **2008**, 4(11), 2172-2185.
- 18 LAVA, K., BINNEMANS, K., CARDINAELS, T. "*Piperidinium, Piperazinium and Morpholin Ionic Liquid Crystals*". Journal of Physical Chemistry B, **2009**, 113, 9506-9511.
- 19 LEE, C. K. H., HSIN W.; LIN, IVAN J. B. "*Simple amphiphilic liquid crystalline N-alkylimidazolium salts. A new solvent system providing a partially ordered environment*". Chemical Communications, **2000**, 1911-1912.
- 20 HARISTOY, D.; TSIOURVAS, D. "*Effect of counterions on the thermotropic and thermochromic properties of ionic liquid crystals*". Liquid Crystals, **2004**, 31(5), 697-703.
- 21 SEKI, S.; KOBAYASHI, T.; KOBAYASHI, Y.; TAKEI, K.; MIYASHIRO, H.; HAYAMIZU, K.; TSUZUKI, S.; MITSUGI, T.; UMEBAYASHI, Y. "*Effects of cation and anion on physical properties of room-temperature ionic liquids*". Journal of Molecular Liquids, **2010**, 152(1-3), 9-13.
- 22 CHANDRASEKHAR, S., *Liquid Crystals*. Second Edition ed. **1992**, Cambridge University Press: Cambridge, UK.
- 23 DIERKING, I., *Textures of Liquid Crystals*. **2003**, Wiley-VCH: Weinheim, Germany.

- 24 COLLINGS, P. H., M., *Introduction to liquid crystal Chemistry and Physics*. **1997**, Great Britains: Taylor & Francis Ltd

- 25 BREMER, M. K., P. "*Nematic Liquid Crystals for Active Matrix Displays: Molecular Design and Synthesis*". *Angewandte Chemie International Edition*, **2000**, 39, 23, 4216-4235.

- 26 DEMUS, D., *Chemical Structure and Mesogenic Properties*, in *Handbook of Liquid Crystals*, DEMUS, D.; GOODBY, J. W.; GRAY, G. W.; SPIESS, H.-W.; VILL, V., Editors. Wiley-VCH: Weinheim, Germany. **1998**, Vol. 1, 133-187.

- 27 WESTPHAL, E.; BECHTOLD, I. H.; GALLARDO, H. "*Synthesis and Optical/Thermal Behavior of New Azo Photoisomerizable Discotic Liquid Crystals*". *Macromolecules*, **2010**, 43(3), 1319-1328.

- 28 CRISTIANO, R.; ELY, F.; GALLARDO, H. "*Light-emitting bent-shape liquid crystals*". *Liquid Crystals*, **2005**, 32(1), 15-25.

- 29 CRISTIANO, R.; SANTOS, D. M. P. D. O.; GALLARDO, H. "*Synthesis and characterization of low molecular mass luminescent liquid crystalline materials with 1,3,4-oxadiazole units*". *Liquid Crystals*, **2005**, 32(1), 7 - 14.

- 30 VERHEYDE, B.; DEHAEN, W. "*Synthesis of Dendrimers Containing 1,3,4-Oxadiazoles*". *The Journal of Organic Chemistry*, **2001**, 66(11), 4062-4064.

- 31 SUWINSKI, J. S., W., *1,3,4-Oxadiazoles. Comprehensive Heterocyclic Chemistry*. Vol. 5. **2008**, Oxford: Pergamom Press.

- 32 ZHANG, Y.-D.; JESPERSEN, K. G.; KEMPE, M.; KORNFIELD, J. A.; BARLOW, S.; KIPPELEN, B.; MARDER, S. R. "*Columnar Discotic Liquid-Crystalline Oxadiazoles as Electron-Transport Materials*". *Langmuir*, **2003**, 19(16), 6534-6536.

- 33 WEN, C.-R.; WANG, Y.-J.; WANG, H.-C.; SHEU, H.-S.; LEE, G.-H.; LAI, C. K. "*Columnar Metallomesogens Derived from 1,3,4-Oxadiazoles and X-ray Crystal Structure of Dichlorobis[2,5-bis(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole]palladium(II)*". *Chemistry of Materials*, **2005**, 17(7), 1646-1654.

- 34 BOLTONA, O.; KIM, J. "*Design principles to tune the optical properties of 1,3,4-oxadiazole-containing molecules*". *Journal of Materials Chemistry*, **2007**, 17(19), 1981-1988.

- 35 HERSMIS, M. C.; SPIERING, A. J. H.; WATERVAL, R. J. M.; MEULDIJK, J.; VEKEMANS, J. A. J. M.; HULSHOF, L. A. "*3,4,5-Tri-dodecyloxybenzoic Acid: Optimisation and Scale-Up of the Synthesis*". Organic Process Research & Development, **2000**, 5(1), 54-60.
- 36 CRISTIANO, R. "*Materiais moleculares funcionais contendo N-heterociclos: Síntese e estudos de suas propriedades ópticas e térmicas*". Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, **2008**.
- 37 WESTPHAL, E. "*Síntese e Caracterização de Novos Cristais Líquidos Discóticos Foto-isomerizáveis*". Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, **2009**.
- 38 CHINCHILLA, R. N., C. "*The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry*". Chemical Reviews, **2007**, 107, 874 - 922.
- 39 YANG, Z.-X. Q., H.- L. "*Regioselective Synthesis of 1,2,3-Triazole Derivatives via 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions in Water*". Chemical Communications, **2003**, 2450 - 2451.
- 40 TUZIMOTO, P. A. "*Síntese De Materiais Funcionais Contendo O Heterociclo 2,1,3-Benzotiadiazol*". Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, **2010**.
- 41 CHENG, X.; BAI, X.; JING, S.; EBERT, H.; PREHM, M.; TSCHIRSKE, C. "*Self-Assembly of Imidazolium-Based Rodlike Ionic Liquid Crystals: Transition from Lamellar to Micellar Organization*". Chemistry - A European Journal, **2010**, 16(15), 4588-4601.